

Universidade Federal de Juiz de Fora
Pós-Graduação em Química
Doutorado em Química

Raphael da Silva Alvim

**Hidrólise de um Composto Organofosforado tipo-VX
pela Quimissorção Dissociativa na Superfície de
MgO(001), por Cálculos *ab initio***

Juiz de Fora

2013

Raphael da Silva Alvim

**Hidrólise de um Composto Organofosforado tipo-VX
pela Quimissorção Dissociativa na Superfície de
MgO(001), por Cálculos *ab initio***

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química, área de concentração: Físico - Química, da Universidade Federal de Juiz de Fora, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Amaral Leitão

Co-orientador: Prof. Dr. Itamar Borges Junior

Juiz de Fora

2013

Alvim, Raphael da Silva.

Hidrólise de um composto organofosforado tipo-VX pela quimissorção dissociativa na superfície de MgO(001), por cálculos *ab initio* / Raphael da Silva Alvim. – 2013.

172 f. : il.

Tese (Doutorado em Química)–Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2013.

1. Agente VX. 2. DFT. 3. MgO(001). 4. Adsorção. 5. Hidrólise. I. Título.

CDU 661.71



ATA DA SESSÃO DE ARGUIÇÃO DA TESE DE DOUTORADO DO MESTRE **RAPHAEL DA SILVA ALVIM** com fim de obtenção do grau de **Doutor em Química**. Às 14 horas do dia 22 de fevereiro de dois mil e treze na sala S114 do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Juiz de Fora, reuniu-se a Comissão Examinadora, composta pelos seguintes membros, **Prof. Dr. Alexandre Amaral Leitão** (Orientador do Candidato e Presidente da Comissão), **Prof. Dr. Itamar Borges Júnior** (Co-orientador, IME), **Prof. Dr. Luís Gustavo Dias** (USP), **Prof. Dr. Heitor Avelino de Abreu** (UFMG), **Profa. Dra. Maria Luiza Rocco Duarte Pereira** (UFRJ) e **Prof. Dr. Gustavo Fernandes Souza Andrade** (UFJF) para dar cumprimento ao Artigo 34 do Regimento Geral da Pós-Graduação da Universidade Federal de Juiz de Fora, submetendo o mestre Raphael da Silva Alvim à arguição do seu trabalho de tese de doutorado que recebeu o título de **“Hidrólise de um Composto Organofosforado tipo-VX pela Quimissorção Dissociativa na Superfície de MgO(001), por Cálculos *ab initio*”**. Às 14 horas do mesmo dia o candidato fez uma exposição oral de seu trabalho durante aproximadamente 40 minutos e, após esta, procederam à sua arguição e apresentaram seus pareceres individuais sobre o trabalho e o parecer final da comissão, concluindo pela aprovação do trabalho.

Juiz de Fora, 22 de fevereiro de 2013.

Prof. Dr. Alexandre Amaral Leitão
Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. Itamar Borges Júnior
Instituto Militar de Engenharia

Prof. Dr. Luís Gustavo Dias
Universidade de São Paulo

Prof. Dr. Heitor Avelino de Abreu
Universidade Federal de Minas Gerais

Profa. Dra. Maria Luiza R. Duarte Pereira
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Prof. Dr. Gustavo Fernandes Souza Andrade
Universidade Federal de Juiz de Fora



CONFERE COM O ORIGINAL

Simone Clemente Pereira
Assistente de Administração
SIAPE 1458606

Dedico esta tese aos meus
amados pais Everaldo e Maria
Aparecida.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por tudo em minha vida, pela saúde, paciência e discernimento, características estas que sempre têm iluminado o meu caminho e que me proporcionaram chegar até aqui.

Ao meu professor, orientador e amigo Alexandre, agradeço principalmente pela confiança, oportunidade e por sempre ter apostado no meu sucesso. Meus mais humildes, mas sinceros agradecimentos. Ao meu co-orientador e amigo Itamar (IME), agradeço por toda ajuda, mesmo estando longe.

Ao grupo GFQSI, por todo apoio científico e amizade. Allan, Ary, Berg (*in memoriam*), Carla, Carlinha, Carol, Deyse, Elena, Flor, Gustavo, Inna, Lucas, Mateus, Sérgio e Vivi.

Quero agradecer, também, à Universidade Federal de Juiz de Fora (professores, técnicos e funcionários) pela formação científica e estrutura física, que possibilitaram todo o trabalho desenvolvido. Agradeço a Capes e ao Ministério da defesa, no âmbito do Programa Pró-Defesa, a bolsa obtida. Ao Instituto Militar de Engenharia e ao Cenapad-SP pelas máquinas utilizadas.

A minha família, que foi, é e sempre será o meu maior porto seguro. Aos meus pais, Everaldo e Maria Aparecida, minha fonte eterna de força e coragem, agradeço pelo amor, educação, honestidade e carinho. Nunca iria obter sucesso algum se não fosse vocês estarem sempre presentes em minha vida. Aos meus irmãos, Everaldo Junior, Jussara, Guilherme e Leandro. Minhas lindas sobrinhas, Anna Luyza e Anna Lethicia, e meu querido sobrinho e afilhado Antônio Marcos. Às minhas cunhadas Tânia, Rosana e Mara, e ao meu cunhado Marco Antônio.

Agradeço aos meus amigos: Bruno, Del, Harlem, Marcelo, Naty e Paulinho. Ao Saulo, por tudo e pelo apoio durante o tempo que estive na Itália. A todos aqueles que passaram rapidamente pela minha vida durante esse tempo, mas que contribuíram para essa vitória, muito obrigado.

RESUMO

O agente VX, *O*-etil metilfosfonotioato de *S*-2-(diisopropilamino)etila, é um dos principais agentes neurotóxicos e a busca por formas de degradá-lo é consideravelmente importante. Neste trabalho, a hidrólise de um composto organofosforado tipo-VX (metilfosfonotioato de *O,S*-dimetila, DMPT) pela quimissorção dissociativa na superfície de MgO(001) foi estudada pela teoria do funcional da densidade com condições de contorno periódicas.

Um mecanismo de degradação que envolve as reações das moléculas de DMPT e de água foi proposto e investigado em dois tipos de modelos de superfície de MgO(001): terraço e dopada com Al. Conformações, diferenças de energia livre, estados de transição e barreiras de reação foram calculados. Inicialmente, foi verificado que apenas a ligação neurotóxica P-S é quebrada na hidrólise do composto DMPT, que pode ocorrer espontaneamente em todo o intervalo de temperatura analisado (100-600 K). Na quimissorção dissociativa da molécula de DMPT, a formação do intermediário $\text{MgO}:[\text{PO}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)]^+[\text{SCH}_3]^-$ é termodinamicamente menos estável que os produtos de hidrólise a partir da temperatura de aproximadamente 335 K para a superfície dopada com Al, que é muito menor que o mesmo processo calculado no terraço (a partir de 500 K). De acordo com a análise de barreira reacional, a possível reconstituição da ligação P-S não ocorre em ambos modelos de superfície de MgO(001) analisados. Contudo, a barreira de energia eletrônica para a reação de dissociação na superfície dopada com Al é cerca de 49,0 kJ/mol menor do que no terraço.

Simultaneamente, o processo de formação dos íons H^+ e OH^- no terraço de MgO(001) é relevante como a etapa inicial de hidroxilação dessa superfície e faz parte do mecanismo de hidrólise catalisada do composto DMPT. A adsorção de uma, duas e três moléculas de água foram obtidas apenas sobre o terraço de MgO(001), pois sabe-se que as moléculas de água são dissociadas espontaneamente em defeitos pontuais. A variação da energia livre de Gibbs para os processos de adsorção e dissociação foi calculada no intervalo de temperatura de 100-600 K. Os resultados termodinâmicos mostraram que a adsorção de uma única molécula de água não conduz à dissociação. Para o dímero e trímero de moléculas de água, uma molécula se dissocia enquanto que as outras moléculas co-adsorvidas estabilizam as espécies iônicas H^+ e OH^- sobre a superfície. Nos dois casos, os produtos de dissociação na superfície convergiram para a formação de ligações de hidrogênio entre a hidroxila formada e as moléculas de água. Como consequência dessas interações, a superfície protonada coexiste com os íons hidroxila adsorvidos. As barreiras de energia eletrônica não são grandes o suficiente para desfavorecer a dissociação parcial de duas (23,2 kJ/mol) e três (24,9 kJ/mol) moléculas de água, porque elas seriam facilmente superadas. Portanto, a etapa inicial

para a hidrólise no terraço de MgO(001) começa a partir de duas moléculas de água, mas o produto dissociado é mais estável quando existem três moléculas de água quimissorvidas.

Em relação à migração dos íons H^+ e OH^- após a dissociação, as barreiras de energia eletrônica calculadas mostraram que esse processo na superfície de MgO(001) é desfavorável. Assim, os processos de dissociação das moléculas de DMPT e H_2O na superfície de MgO(001) devem acontecer em regiões próximas para facilitar a etapa seguinte do mecanismo de reação proposto, que é a recombinação iônica de $[PO(CH_3)(OCH_3)]^+$, $[SCH_3]$, HO^- e H^+ para a subsequente formação dos produtos P1 $[HOPO(CH_3)(OCH_3)]$ e P2 $[HSCH_3]$. Os produtos P1 e P2 não se acumulam sobre a superfície dopada com Al porque estas moléculas são dessorvidas. Portanto, se comparado com a reação de hidrólise do composto de DMPT, 335 K é uma temperatura ideal a fim de se evitar a acumulação dos produtos sobre os defeitos pontuais analisados, com a consequente dessorção espontânea de P1 e P2 e a reconstituição do MgO na etapa final do processo catalítico. No entanto, os sítios do terraço também podem participar do mecanismo de hidrólise catalisada do composto DMPT a partir de 500 K.

Neste trabalho, a superfície de MgO(001) atua como um possível catalisador para a degradação do agente VX, mas com uma maior seletividade dos sítios dopados com Al do que os sítios do terraço. Da mesma forma, estes resultados têm uma variedade de importantes aplicações, bem como uma referência para posteriores estudos da reação do composto VX na superfície de MgO(001) com outros tipos de defeitos ou superfícies. Assim, esses resultados contribuem cientificamente para a área de catálise e superfícies de óxidos na desativação química de agentes neurotóxicos, especialmente os agentes tipo-V. Além disso, o presente trabalho permitirá o desenvolvimento de novas tecnologias para a defesa nacional, a fim de permitir a degradação química desses tipos de compostos sem afetar o meio ambiente.

Palavras-chave: Agente VX, DFT, MgO(001), Adsorção, Hidrólise.

ABSTRACT

The VX agent, *O*-ethyl *S*-(2-diisopropylethylamino)ethyl methylphosphonothioate, is one of the main neurotoxic agents, thus the search for ways to degrade it is considerably important. In this work, the hydrolysis of a VX-like organophosphorus compound (*O,S*-dimethyl methylphosphonothioate, DMPT) by the dissociative chemisorption on the MgO(001) surface was studied by density-functional theory using periodic boundary conditions.

A degradation mechanism involving the reactions of the DMPT and water molecules was proposed and investigated on two types of MgO(001) surfaces: terrace and Al-doped. Conformations, free energy differences, transition states and reaction barriers were calculated. Firstly, it was verified that only the P-S neurotoxic bond breaks in the hydrolysis of the DMPT compound, which can occur spontaneously throughout the analyzed temperature range (100-600 K). In the dissociative chemisorption of the DMPT molecule, the formation of intermediate $\text{MgO}:[\text{PO}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)]^+[\text{SCH}_3]^-$ is thermodynamically less stable than the hydrolysis products from the temperature of about 335 K for the Al-doped surface, which is less than the same process calculated on the surface without defects (from 500 K). According to a reactional barrier analysis, the possible reconstitution of the P-S bond does not occur on both cases of analyzed MgO(001) surface models. However, the electronic energy barrier for the dissociation reaction on the Al-doped sites is about 49.0 kJ/mol less than the one on the terrace.

At the same time, the process of the formation of H^+ and OH^- ions on the MgO(001) terrace is relevant as the hydroxylation initial step of this surface and it is part of the catalyzed hydrolysis mechanism of the DMPT compound. The adsorption of one, two and three water molecules were only obtained on the MgO(001) terrace because it is known that water molecules are dissociated spontaneously on point defects. The variation of the Gibbs free energy for the adsorption and dissociation processes was calculated in the 100-600 K temperature range. The thermodynamic results showed that the adsorption of a single water molecule does not lead to dissociation. For the dimer and trimer of water molecules, one molecule dissociates while the others co-adsorbed stabilize the H^+ and HO^- ionic species on the surface. In the two cases, the dissociation products on the surface converged for the formation of hydrogen bonds among the formed hydroxyl and water molecules. As a consequence of these interactions, the protonated surface coexists with the adsorbed hydroxyl ions. The electronic energy barriers are not large enough to forbid the partial dissociation of two (23.2 kJ/mol) and three (24.9 kJ/mol) water molecules because they would be easily surmounted. Therefore, the initial step for the hydrolysis on the MgO terrace starts from two water molecules, but the dissociated product is more stable when there are three water molecules

chemisorbed.

Regarding the migration of the H^+ and HO^- ions after the dissociation, the calculated electronic energy barriers showed that this process on the $MgO(001)$ surface is unfavorable. Thus, the dissociation processes of the DMPT and H_2O molecules on the $MgO(001)$ surface should happen in close regions to facilitate the next step of the proposed reaction mechanism, which is the ionic recombination of $[PO(CH_3)(OCH_3)]^+$, $[SCH_3]^-$, HO^- and H^+ for the subsequent formation of the P1 $[HOPO(CH_3)(OCH_3)]$ and P2 $[HSCH_3]$ products. The products P1 and P2 did not accumulate on the Al-doped surface because these molecules are desorbed from 197 K. Therefore, if compared to the hydrolysis reaction, 335 K is an ideal temperature to avoid the accumulation of the products on the analyzed point defects, with the consequent spontaneous desorption of P1 and P2 and the MgO reconstitution in the final step of the catalytic process. However, the sites of the terrace can also participate of the DMPT catalyzed hydrolysis mechanism from 500 K.

In this work, the $MgO(001)$ surface works as a catalyst for the degradation of VX agent, but with higher selectivity of the Al-doped sites than that of the terrace sites. In the same way, these results have an important variety of applications, as well as reference for further studies of the VX compound reaction on the $MgO(001)$ surface with other kinds of defects or other surfaces. Thus, these results scientifically contribute to the area of catalysis and oxide surfaces in the chemical deactivation of neurotoxic agents, especially the V-type agents. Furthermore, this work will enable the development of new technologies for national defense in order to enable the chemical degradation of these types of compounds without affecting the environment.

Keywords: VX agent, DFT, $MgO(001)$, Adsorption, Hydrolysis.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** – Estrutura química de um triéster fosfórico.....01
- Figura 2** – Compostos organofosforados neurotóxicos em consequência da ligação P-S: (A) VX, (B) VR e (C) malation.....06
- Figura 3** – Esquema para especificar um possível ângulo diedro que conduz à formação de vários confôrmeros no composto organofosforado VX.....06
- Figura 4** – Reação de substituição nucleofílica do composto VX: (A) quebra da ligação P-S e consequente formação dos produtos sem atividade neurotóxica e (B) quebra da ligação P-O e a consequente formação do ácido tióico, quase tão tóxico quanto o próprio VX.....08
- Figura 5** – Esquemas da formação de ligações químicas após a dissociação da molécula do agente VX na superfície de óxidos metálicos. (A) estrutura bidentada e ligação S-M na superfície hidroxilada e (B) ligações P-O_s, O_a-M e S-M na superfície não hidroxilada. Os índices *a* e *s* indicam que o oxigênio é de uma hidroxila de H₂O e da superfície do mineral, respectivamente. M indica um átomo metálico da superfície do mineral.....12
- Figura 6** – Esquemas ilustrativos dos processos de interação molecular e superficial através da adsorção de moléculas de água sobre a superfície de um óxido metálico. (A) fisissorção e (B) quimissorção não dissociativa (I) ou dissociativa (II). Os índices *a* e *s* indicam que o oxigênio é de uma hidroxila de H₂O e da superfície do mineral, respectivamente. M indica um átomo metálico da superfície do mineral.....13
- Figura 7** – Esquema da estrutura cúbica (tipo-NaCl) do sólido de óxido de magnésio (MgO).....15
- Figura 8** – Superfície de MgO(001) com alguns defeitos superficiais. Os sítios pentacoordenados Mg_5^{2+} e O_5^{2-} ocupam a maior parte da superfície que é denominada de terraço. As vacâncias V_s^{2-} e F_s^0 estão especificadas, e são circundadas pelos sítios tetraordenados O_4^{2-} e Mg_4^{2+} , respectivamente. A esfera azul escura representa um átomo dopante qualquer no centro V_s16
- Figura 9** – Esquema representativo da substituição de alguns grupos da molécula de VX por metila para se obter a molécula de DMPT utilizada nesse trabalho. A estrutura química do organofosforado e ligação neurotóxica P-S são mantidas. (A) VX e (B) DMPT.....25
- Figura 10** – *Slab* otimizado com três monocamadas de MgO e uma camada de vácuo de 15,00 Å previamente testada para gerar a superfície em (001).....28

Figura 11 – Supercélulas dos modelos de superfícies de MgO(001): (A) terraço com 9 átomos de Mg e de O superficiais, (B) terraço com 12 átomos de Mg e de O superficiais, (C) terraço com 16 átomos de Mg e de O superficiais, (D) vacância aniônica (F_s^0), com 16 átomos de Mg e 15 de O superficiais, e (E) dopada com Al (V_{Al}), com 13 átomos de Mg, 16 de O e dois de Al superficiais.....	30
Figura 12 – Superfícies otimizadas de MgO(001) dopada com Al: (A) tipo 1: dois Al próximos e na borda da vacância de Mg, (B) tipo 2: dois Al próximos e fora da borda da vacância de Mg, (C) tipo 3: dois Al distantes e na borda da vacância de Mg, e (D) tipo 4: dois Al distantes e fora da borda da vacância de Mg.....	32
Figura 13 – Análise de PDOS sobre dois sítios básicos de Lewis de O_5^{2-} para a superfície de MgO(001) com vacância aniônica (F_s^0). Um sítio se localiza na borda (O1) e o outro fora (O2) do centro F_s^0 . As esferas azuis e vermelhas correspondem aos átomos de Mg e O, respectivamente.....	33
Figura 14 – Análise de PDOS sobre dois sítios ácidos de Lewis de Mg_5^{2+} para a superfície de MgO(001) com vacância catiônica (V_s^{2-}). Um sítio se localiza na borda (Mg1) e o outro fora (Mg2) do centro V_s^{2-} . Os dois Al também foram analisados. As esferas azuis, vermelhas e rosas correspondem aos átomos de Mg, O e Al, respectivamente.....	34
Figura 15 – Rede de Bravais cúbica de face centrada.....	38
Figura 16 – Rede de Bravais cúbica com o índice de Miller (100).....	40
Figura 17 – Células unitária cristalográfica e primitiva de menor simetria para a rede de Bravais cúbica de face centrada. A célula cristalográfica e de menor simetria é o cubo maior e menor, respectivamente (ASHCROFT, 1976).....	42
Figura 18 – Esquema da primeira zona de Brillouin para a rede de Bravais cúbica de face centrada (FCC) com a opção de caminho $\Gamma-X-W-K-\Gamma-L-U-W-L-K-U-X$	42
Figura 19 – Ilustração das pseudofunções de onda de norma conservada de raio r_{NC} proposta por HSC e ultrasuave de raio r_{US} proposta por Vanderbilt. Figura adaptada de PAYNE <i>et al.</i> (PAYNE, 1992).....	55
Figura 20 – Ilustração das forças que agem em cada imagem i no método NEB. Figura adaptada de SHEPPARD <i>et al.</i> (SHEPPARD, 2008)	60

Figura 21 – Estruturas otimizadas para as moléculas: (A) VX, (B) DMPT, (C) HOPO(CH ₃)(OCH ₃), (D) HSCH ₃ , (E) HOPO(CH ₃)(SCH ₃) e (F) HOCH ₃ . O subscrito <i>a</i> se refere ao oxigênio proveniente da molécula de água após a hidrólise, enquanto que os subscritos 1 e 2 se referem respectivamente aos oxigênios de simples e dupla ligação provenientes da molécula de VX.....	67
Figura 22 - Variação da energia livre de Gibbs ΔG_{H1} e ΔG_{H2} para a hidrólise do composto DMPT esquematizadas pelas reações H1 e H2, respectivamente.....	71
Figura 23 – Molécula de DMPT adsorvida na superfície de MgO(001), com os átomos de S e O2 posicionados em direção aos átomos de Mg superficiais.....	73
Figura 24 – Molécula de DMPT adsorvida nos sítios do terraço de MgO(001).....	74
Figura 25 – Principais configurações estruturais para a superestrutura MgO(001):DMPT na superfície de MgO(001) com vacância aniônica (F_s^0)	75
Figura 26 – Principais configurações estruturais para a superestrutura MgO(001):DMPT na superfície de MgO(001) dopada com Al (V_{Al})	76
Figura 27 - Variação da energia livre de Gibbs para o processo de adsorção do composto DMPT no terraço (ΔG_{R1T}) e na superfície de MgO(001) dopada com Al (ΔG_{R1D}), de acordo com a reação elementar R1.....	79
Figura 28 – Fragmentos da dissociação da molécula de DMPT na superfície de MgO(001), de modo que a ligação P-S seja quebrada.....	81
Figura 29 – Intermediário I2T para a molécula de DMPT dissociada nos sítios pentacoordenados do terraço de MgO(001).....	82
Figura 30 – Principais configurações estruturais para o composto DMPT dissociado na superfície de MgO(001) com vacância aniônica (F_s^0)	83
Figura 31 – Principais configurações estruturais para o composto DMPT dissociado na superfície de MgO(001) dopada com Al (V_{Al})	84
Figura 32 – Processo de dissociação através da quebra da ligação neurotóxica P-S do composto DMPT nos modelos de superfícies de MgO(001) sem defeitos e dopado com Al: (A) DMPT adsorvido no terraço, (B) intermediário I2T, (C) DMPT adsorvido na superfície dopada com Al, e (D) intermediário I2D.....	85
Figura 33 - Variação da energia livre de Gibbs para o processo de dissociação do composto DMPT no terraço (ΔG_{R2T}) e na superfície de MgO(001) dopada com Al (ΔG_{R2D}), de acordo com a reação elementar R2.....	88

Figura 34 - Variação da energia livre de Gibbs para a soma dos processos de adsorção e dissociação do composto DMPT no terraço (ΔG_T^{soma}) da superfície de MgO(001). O ΔG_{HI} da hidrólise do composto DMPT é utilizado para comparação.....	89
Figura 35 - Variação da energia livre de Gibbs para a soma dos processos de adsorção e dissociação do composto DMPT na superfície de MgO(001) dopada com Al (ΔG_D^{soma}). O ΔG_{HI} da hidrólise do composto DMPT é utilizado para comparação.....	90
Figura 36 - Caminhos de reação calculados para a formação dos intermediários I2T e I2D a partir do processo de dissociação da molécula de DMPT no terraço e na superfície de MgO(001) dopada com Al, respectivamente. As barreiras reacionais são calculadas pela variação da energia eletrônica (ΔE^{ele}), de acordo com a reação elementar R2. A imagem inicial foi usada como referência e seu valor energético subtraído das demais imagens.....	92
Figura 37 – Adsorção de uma única molécula de água no terraço de MgO(001). (A) Parâmetros geométricos das distâncias d_{O_a-H} em Å, na qual O_a e O_s são os átomos de oxigênio da molécula de água não dissociada e da superfície, respectivamente. Densidades carga eletrônica para os sistemas (B) $H_2O + MgO$, (C) H_2O livre, (D) superfície de MgO(001) isolada e (E) $\Delta \rho 1H_2O$ na interface entre uma única molécula de água e a superfície de terraço de MgO sem defeitos. As cores cinza, azul e vermelha indicam a densidade de carga total, negativa e positiva, respectivamente.....	96
Figura 38 - Variação da energia livre de Gibbs ($\Delta G_{1H_2O}^{ads}$) para a reação de quimissorção não dissociativa de uma única molécula de água no terraço de MgO(001).....	99
Figura 39 – Processo de migração do próton e da hidroxila a partir da estabilização desses íons isolados um em relação ao outro no terraço de MgO(001). (A) reagente representado pela distância de 4,7 Å entre os íons H^+ e OH^- , (B) produto da migração do próton representado pela distância de 6,30 Å entre os íons H^+ e OH^- , e (C) produto da migração da hidroxila representado pela distância de 6,30 Å entre os íons H^+ e OH^-	100
Figura 40 - Caminhos de reação calculados para o processo de migração do próton e da hidroxila a partir da estabilização desses íons no terraço de MgO(001), com distâncias de 4,70 e 6,30 Å entre eles. (A) migração do próton e (B) migração da hidroxila. A barreira reacional é calculada pela variação da energia eletrônica (ΔE^{ele}). A imagem inicial foi usada como referência e seu valor energético subtraído das demais imagens.....	101

Figura 41 – Processo de migração do próton a partir da estrutura de uma molécula de água dissociada no modelo de superfície de MgO dopada com Al. (A) reagente representado por uma molécula de água dissociada, (B) possível produto 1 da migração do próton de um sítio de O_4^{2-} para um outro O_4^{2-} próximo e (C) possível produto 2 da migração do próton de um sítio de O_4^{2-} para um outro O_4^{2-} distante.....	102
Figura 42 - Caminhos de reação calculados para o processo de migração do próton a partir da estrutura de uma molécula de água dissociada no modelo de superfície de MgO dopada com Al. (A) migração do próton para formar o produto 1 e (B) migração do próton para formar o produto 2. A barreira reacional é calculada pela variação da energia eletrônica (ΔE^{ele}). A imagem inicial foi usada como referência e seu valor energético subtraído das demais imagens.....	103
Figura 43 – Produto do processo de adsorção de um dímero de moléculas de água no terraço de MgO(001). As moléculas são diferenciadas pelos números 1 e 2 e as distâncias estão em Å.	104
Figura 44 - Variação da energia livre de Gibbs ($\Delta G_{2H_2O}^{ads}$) para a reação de adsorção de um dímero de moléculas de água no terraço de MgO(001).....	107
Figura 45 – Produto do processo de dissociação parcial de um dímero de moléculas de água para a formação de uma molécula de água co-adsorvida e os íons H^+ e OH^- no terraço de MgO(001). As distâncias estão em Å.....	108
Figura 46 – Diferença de densidade de carga eletrônica $\Delta \rho_{2H_2O}$ no processo de quimissorção dissociativa parcial entre uma molécula de água co-adsorvida e a formação dos íons OH^- e H^+ na interface com o terraço de MgO(001). As cores azul e vermelha indicam a densidade de carga total, negativa e positiva, respectivamente.....	109
Figura 47 - Variação da energia livre de Gibbs ($\Delta G_{2H_2O}^{diss}$) para a reação de quimissorção dissociativa parcial de um dímero de moléculas de água no terraço de MgO(001) e a consequente formação dos íons H^+ e OH^- , e de uma molécula de água superficiais.....	112
Figura 48 - Variação da energia livre de Gibbs ($\Delta G_{2H_2O}^{R3}$) para a soma das reações de adsorção e quimissorção dissociativa parcial de um dímero de moléculas de água no terraço de MgO(001) e a consequente formação dos íons H^+ e OH^- , e de uma molécula de água superficiais. Esse processo pode ser representado pela reação elementar R3 proposta.....	113

Figura 49 – Processo de dissociação parcial de um dímero de moléculas de água para a formação de uma molécula de água co-adsorvida e os íons H^+ e OH^- no terraço de $MgO(001)$, a partir de duas moléculas de água já adsorvidas.....	114
Figura 50 - Caminho de reação calculado para o processo de quimissorção dissociativa parcial de um dímero de moléculas de água previamente adsorvidos no terraço de $MgO(001)$. A barreira reacional é calculada pela variação da energia eletrônica (ΔE^{ele}). A imagem inicial foi usada como referência e seu valor energético subtraído das demais imagens.....	115
Figura 51 – Processo de migração do próton e da hidroxila a partir da dissociação parcial de duas moléculas de água no terraço de $MgO(001)$. (A) reagente representado pela dissociação parcial do dímero de moléculas de água na supercélula do terraço com 9 átomos de Mg e de O, (B) produto da migração do próton, (C) reagente representado pela dissociação parcial do dímero de moléculas de água na supercélula do terraço com 16 átomos de Mg e de O e (D) produto da migração da hidroxila. As distâncias estão em Å.....	117
Figura 52 - Caminhos de reação calculados para o processo de migração do próton e da hidroxila a partir da dissociação parcial de duas moléculas de água no terraço de $MgO(001)$. (A) migração do próton e (B) migração da hidroxila. A barreira reacional é calculada pela variação da energia eletrônica (ΔE^{ele}). A imagem inicial foi usada como referência e seu valor energético subtraído das demais imagens.....	118
Figura 53 – Produto do processo de adsorção de um trímero de moléculas de água no terraço de $MgO(001)$. As moléculas são diferenciadas pelos números 1, 2 e 3 e as distâncias estão em Å.....	119
Figura 54 - Variação da energia livre de Gibbs ($\Delta G_{3H_2O}^{ads}$) para a reação de adsorção de um trímero de moléculas de água no terraço de $MgO(001)$	122
Figura 55 – Produto do processo de dissociação parcial de um trímero de moléculas de água para a formação de duas moléculas de água co-adsorvidas e os íons H^+ e OH^- no terraço de $MgO(001)$. As distâncias estão em Å.....	123
Figura 56 – Diferença de densidade de carga eletrônica $\Delta\rho_{3H_2O}$ no processo de quimissorção dissociativa parcial entre duas moléculas de água co-adsorvidas e a formação dos íons OH^- e H^+ na interface com o terraço de $MgO(001)$. As cores azul e vermelha indicam a densidade de carga total, negativa e positiva, respectivamente.....	124
Figura 57 - Variação da energia livre de Gibbs ($\Delta G_{3H_2O}^{diss}$) para a reação de quimissorção dissociativa parcial de um trímero de moléculas de água no terraço de $MgO(001)$ e a consequente formação dos íons H^+ e OH^- e de duas moléculas de água superficiais.....	127

Figura 58 - Variação da energia livre de Gibbs ($\Delta G_{3H_2O}^{R3}$) para a soma das reações de adsorção e quimissorção dissociativa parcial de um trímero de moléculas de água no terraço de MgO(001) e a consequente formação dos íons H^+ e OH^- e de duas moléculas de água superficiais. Esse processo pode ser representado pela reação elementar R3 proposta.....	128
Figura 59 – Processo de dissociação parcial de um trímero de moléculas de água para a formação de duas moléculas de água co-adsorvidas e os íons H^+ e OH^- no terraço de MgO(001), a partir de três moléculas de água já adsorvidas.....	129
Figura 60 - Caminho de reação calculado para o processo de quimissorção dissociativa parcial de um trímero de moléculas de água previamente adsorvidos no terraço de MgO(001). A barreira reacional é calculada pela variação da energia eletrônica (ΔE^{ele}). A imagem inicial foi usada como referência e seu valor energético subtraído das demais imagens.....	130
Figura 61 – Processo de migração do próton e da hidroxila a partir da dissociação parcial de três moléculas de água no terraço de MgO(001). (A) reagente representado pela dissociação parcial do dímero de moléculas de água, (B) produto da migração do próton e (C) produto da migração da hidroxila. As distâncias estão em Å.....	131
Figura 62 - Caminhos de reação calculados para o processo de migração do próton e da hidroxila a partir da dissociação parcial de três moléculas de água no terraço de MgO(001). (A) migração do próton e (B) migração da hidroxila. A barreira reacional é calculada pela variação da energia eletrônica (ΔE^{ele}). A imagem inicial foi usada como referência e seu valor energético subtraído das demais imagens.....	132
Figura 63 – Molécula do produto P1 [HOPO(CH ₃)(OCH ₃)] adsorvida nos sítios: (A) do terraço e (B) da superfície de MgO(001) dopada com Al.....	134
Figura 64 - Variação da energia livre de Gibbs para o processo de dessorção do produto P1 a partir do terraço (ΔG_{R5T}^{P1}) e da superfície de MgO(001) dopada com Al (ΔG_{R5D}^{P1}), de acordo com a reação elementar R5.....	137
Figura 65 – Molécula do produto P2 [HSCH ₃] adsorvida nos sítios: (A) do terraço e (B) da superfície de MgO(001) dopada com Al.....	138
Figura 66 - Variação da energia livre de Gibbs para o processo de dessorção do produto P2 a partir do terraço (ΔG_{R5T}^{P2}) e da superfície de MgO(001) dopada com Al (ΔG_{R5D}^{P2}), de acordo com a reação elementar R5.....	141

Figura 67 – Variação da energia livre de Gibbs para a hidrólise do composto DMPT nos modelos de terraço e dopado com Al, a partir das moléculas livres e da superfície de MgO(001) isolada. A energia de $0 = \text{DMPT} + \text{H}_2\text{O} + \text{MgO}$ foi usada como referência e esse valor foi subtraído dos demais.....143

LISTA DE TABELAS

Tabela I - Parâmetros de rede otimizados para cada supercélula do <i>slab</i> de MgO(001) utilizada neste trabalho. As distâncias são medidas em Å. Em todos os casos $c = 19,23$ Å.....	29
Tabela II - Parâmetros de rede otimizados para cada supercélula utilizada para as moléculas de H ₂ O, VX, DMPT, P1, P2, P3 e P4. As distâncias são medidas em Å. Em todos os casos $c = 19,23$ Å.....	31
Tabela III - Principais parâmetros geométricos de ligação calculados para as moléculas de VX, DMPT, P1, P2, P3 e P4 e comparados com os obtidos também teoricamente para a molécula de VX por ZUO <i>et al.</i> (ZUO, 2005). As distâncias estão em Å.....	68
Tabela IV - Análise termodinâmica para as reações globais (Glob.) de hidrólise das ligações P-S (H1) e P-O ₁ (H2) no composto DMPT. As variações para a soma da energia vibracional, rotacional e translacional ($\Delta E^{\text{vib+rot+trans}}$), para a soma das contribuições entrópicas vibracional, rotacional e translacional ($-T\Delta S^{\text{vib+rot+trans}}$), da contribuição entálpica (ΔH) e da energia livre de Gibbs (ΔG) estão em kJ/mol.....	70
Tabela V – Análise termodinâmica para a reação elementar R1 de adsorção (Ads.) do composto DMPT na superfície de MgO(001), com o modelo de terraço (R1T) e dopada com Al (R1D). As variações da energia vibracional (ΔE^{vib}), da contribuição entrópica vibracional ($-T\Delta S^{\text{vib}}$), da energia interna (ΔU), da contribuição entálpica (ΔH), da energia livre de Helmholtz (ΔA) e da energia livre de Gibbs (ΔG) estão em kJ/mol.....	78
Tabela VI – Análise termodinâmica para a reação elementar R2 de dissociação (Diss.) do composto DMPT na superfície de MgO(001), com o modelo de terraço (R2T) e dopada com Al (R2D). As variações da energia vibracional (ΔE^{vib}), da contribuição entrópica vibracional ($-T\Delta S^{\text{vib}}$), da contribuição entálpica (ΔH) e da energia livre de Gibbs (ΔG) estão em kJ/mol.....	87
Tabela VII – Análise termodinâmica para a adsorção (Ads.) de uma molécula de água na superfície de MgO(001) com o modelo de terraço. As variações da energia vibracional (ΔE^{vib}), da contribuição entrópica vibracional ($-T\Delta S^{\text{vib}}$), da energia interna (ΔU), da contribuição entálpica (ΔH), da energia livre de Helmholtz (ΔA) e da energia livre de Gibbs (ΔG) estão em kJ/mol.....	98
Tabela VIII – Análise termodinâmica para a adsorção (Ads.) de duas moléculas de água na superfície de MgO(001) com o modelo de terraço. As variações da energia vibracional (ΔE^{vib}), da contribuição entrópica vibracional ($-T\Delta S^{\text{vib}}$), da energia interna (ΔU), da contribuição entálpica (ΔH), da energia livre de Helmholtz (ΔA) e da energia livre de Gibbs (ΔG) estão em kJ/mol.....	106

Tabela IX – Análise termodinâmica para a dissociação parcial (Diss.) de duas moléculas de água na superfície de MgO(001) para o modelo de terraço, com a consequente formação dos íons H ⁺ e OH ⁻ e de uma molécula de H ₂ O co-adsorvida. As variações da energia vibracional (ΔE^{vib}), da contribuição entrópica vibracional ($-T\Delta S^{\text{vib}}$), da contribuição entálpica (ΔH) e da energia livre de Gibbs (ΔG) estão em kJ/mol.....	111
Tabela X – Análise termodinâmica para a adsorção (Ads.) de três moléculas de água na superfície de MgO(001) com o modelo de terraço. As variações da energia vibracional (ΔE^{vib}), da contribuição entrópica vibracional ($-T\Delta S^{\text{vib}}$), da energia interna (ΔU), da contribuição entálpica (ΔH), da energia livre de Helmholtz (ΔA) e da energia livre de Gibbs (ΔG) estão em kJ/mol.....	121
Tabela XI – Análise termodinâmica para a dissociação parcial (Diss.) de três moléculas de água na superfície de MgO(001) para o modelo de terraço, com a consequente formação dos íons H ⁺ e OH ⁻ e de duas moléculas de H ₂ O co-adsorvidas. As variações da energia vibracional (ΔE^{vib}), da contribuição entrópica vibracional ($-T\Delta S^{\text{vib}}$), da contribuição entálpica (ΔH) e da energia livre de Gibbs (ΔG) estão em kJ/mol.....	126
Tabela XII – Análise termodinâmica para a reação elementar R5 de dessorção (Dess.) do produto P1 [HOPO(CH ₃)(OCH ₃)] da superfície de MgO(001), com o modelo de terraço (R5T) e dopada com Al (R5D). As variações da energia vibracional (ΔE^{vib}), da contribuição entrópica vibracional ($-T\Delta S^{\text{vib}}$), da energia interna (ΔU), da contribuição entálpica (ΔH), da energia livre de Helmholtz (ΔA) e da energia livre de Gibbs (ΔG) estão em kJ/mol.....	136
Tabela XIII – Análise termodinâmica para a reação elementar R5 de dessorção (Dess.) do produto P2 [HSCH ₃] da superfície de MgO(001), com o modelo de terraço (R5T) e dopada com Al (R5D). As variações da energia vibracional (ΔE^{vib}), da contribuição entrópica vibracional ($-T\Delta S^{\text{vib}}$), da energia interna (ΔU), da contribuição entálpica (ΔH), da energia livre de Helmholtz (ΔA) e da energia livre de Gibbs (ΔG) estão em kJ/mol.....	140

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

DNA - deoxyribonucleic acid

RNA - ribonucleic acid

ATP - adenosine triphosphate

LD₅₀ - lethal dosis 50%

CPAQ - Convenção Internacional Mundial sobre a Proibição do Desenvolvimento, Produção, Armazenamento e Uso de Armas Químicas

DMMP - dimethyl methylphosphonate

VX - *O*-etil metilfosfonotioato de *S*-2-(diisopropilamino)etila

VR - *O*-isobutil metilfosfonotioato de *S*-2-(dietilamino)etila

DMPT - metilfosfonotioato de *O,S*-dimetila

Mg_5^{2+} - sítio catiônico pentacoordenado na superfície do terraço de MgO(001)

O_5^{2-} - sítio aniônico pentacoordenado na superfície do terraço de MgO(001)

LEED - low energy electron diffraction

F_s - vacância de oxigênio gerada na superfície de MgO(001)

V_s^{2-} - vacância de magnésio gerada na superfície de MgO(001)

F_s^0 - vacância de oxigênio gerada na superfície de MgO(001) sem retirar a carga

Mg_4^{2+} - sítio catiônico tetracoordenado na superfície de MgO(001) com defeitos pontuais

O_4^{2-} - sítio aniônico tetracoordenado na superfície de MgO(001) com defeitos pontuais

V_{Al} - dopagem com Al na superfície de MgO(001)

P1 – produto HOPO(CH₃)(OCH₃) pela quebra da ligação P-S do composto DMPT

P2 – produto HSCH₃ pela quebra da ligação P-S do composto DMPT

P3 – produto HOPO(CH₃)(SCH₃) pela quebra da ligação P-O1 do composto DMPT

P4 – produto HOCH₃ pela quebra da ligação P-O1 do composto DMPT

H1 – reação global de hidrólise da ligação neurotóxica P-S do composto DMPT

H2 – reação global de hidrólise da ligação P-O1 do composto DMPT

R1 – reação elementar de adsorção do composto DMPT na superfície de MgO(001)

R1T – reação R1 na superfície do terraço de MgO(001)

R1D - reação R1 na superfície de MgO(001) dopada com Al

R2 – reação elementar de dissociação do composto DMPT na superfície de MgO(001)

R2T – reação R2 na superfície do terraço de MgO(001)

R2D - reação R2 na superfície de MgO(001) dopada com Al

R3 - reação elementar da quimissorção dissociativa parcial de H₂O na superfície do terraço de MgO(001)

R4 – reação elementar de recombinação iônica na superfície de MgO(001) para a formação dos produtos neurotxicamente inativos P1 e P2

R5 – reação elementar de dessorção dos produtos neurotxicamente inativos P1 e P2 da superfície de MgO(001)

P1-R5T – reação R5 para a dessorção de P1 da superfície do terraço de MgO(001)

P1-R5D - reação R5 para a dessorção de P1 da superfície de MgO(001) dopada com Al

P2-R5T – reação R5 para a dessorção de P2 da superfície do terraço de MgO(001)

P2-R5D - reação R5 para a dessorção de P2 da superfície de MgO(001) dopada com Al

PDOS – projected density of states

MP2 - teoria de perturbação de Möller-Plesset de segunda ordem

DFT – density functional theory

GGA – generalized gradient approximation

PW91 – functional de Perdew e Wang 1991

GPL - general public licence

CI-NEB - climbing image nudged elastic band

FCC - face centered cubic

SCF - self-consistent field

HF - Hatree-Fock

LDA - local density approximation

GGA - generalized gradient approximation

OPW - orthogonalized plane waves

MEP - minimum energy path

NEB - nudged elastic band

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO.....	1
1.1 – HIDRÓLISE CATALISADA DO COMPOSTO ORGANOFOSFORADO VX.....	1
1.1.1 – Compostos organofosforados.....	1
1.1.2 - Convenções e acordos mundiais sobre armas químicas.....	3
1.1.3 - Desativação química de agentes neurotóxicos.....	4
1.1.4 - Agentes organofosforados neurotóxicos do tipo-V.....	5
1.1.5 - Desativação química do composto VX.....	8
1.1.6 - Degradação catalítica do composto VX.....	10
1.1.7 - Interação de compostos organofosforados em superfícies de catalisadores sólidos.....	11
1.2 - HIDROXILAÇÃO/PROTONAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE MgO(001).....	13
1.2.1 - Interação de moléculas de água em superfícies de óxidos metálicos.....	13
1.2.2 - A superfície (001) do óxido de magnésio.....	15
1.2.3 - Adsorção de moléculas de água na superfície do óxido de magnésio.....	19
1.2.4 - Dissociação de moléculas de água na superfície do óxido de magnésio.....	21
2 - OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS.....	23
3 - ESTRATÉGIAS DE AÇÃO.....	25
3.1 – COMPOSTO TIPO-VX: (METILFOSFONOTIOATO DE O,S-DIMETILA, DMPT).....	25
3.2 – MECANISMO DE REAÇÃO PROPOSTO PARA A HIDRÓLISE DO COMPOSTO DMPT PELA SUPERFÍCIE DE MgO(001).....	26
3.3 - SLABS DE MgO(001) PARA A ADSORÇÃO DAS MOLÉCULAS DE DMPT E DE ÁGUA.....	28
4 – METODOLOGIA TEÓRICA.....	35
4.1 – NÍVEL DE TEORIA, MÉTODOS E PARÂMETROS DE CÁLCULO UTILIZADOS.....	35
4.2 – ABORDAGEM TEÓRICA.....	36
4.2.1 – Espaço real e recíproco.....	36
4.2.2 – Rede de Bravais cúbica de face centrada.....	38
4.2.3 – Índice de Miller.....	40
4.2.4 – Célula unitária, célula primitiva de Wigner-Seitz e a primeira zona de Brillouin.....	41

4.2.5 – Condição de contorno periódica (de Born-Von Karman).....	43
4.2.6 – Teorema de Bloch.....	44
4.2.7 – Amostragem de pontos \vec{K} e energia de corte.....	46
4.2.8 – Teoria do funcional da densidade.....	47
4.2.9 – Potencial de troca e correlação.....	53
4.2.10 – Aproximação do pseudopotencial.....	54
4.3 – OBTENÇÃO DE PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS.....	56
4.3.1 – Diferença de densidade de carga eletrônica.....	56
4.3.2 – Caminho e barreiras de reação.....	58
4.3.3 – Análise termodinâmica.....	63
5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	67
5.1 – HIDRÓLISE DAS LIGAÇÕES P-S E P-O DO COMPOSTO TIPO-VX.....	67
5.1.1 – Moléculas de VX, DMPT, HOPO(CH ₃)(OCH ₃), HSCH ₃ , HOPO(CH ₃)(SCH ₃) e HOCH ₃	67
5.1.2 – Hidrólise das ligações P-S e P-O.....	69
5.2 – ADSORÇÃO E DISSOCIAÇÃO DO COMPOSTO TIPO-VX NA SUPERFÍCIE DE MgO(001).....	73
5.2.1 – Adsorção do composto tipo-VX nos sítios da superfície de MgO(001) sem defeitos, com vacância aniônica e dopada com Al.....	73
5.2.2 – Dissociação do composto tipo-VX nos sítios da superfície de MgO(001) sem defeitos, com vacância aniônica e dopada com Al.....	81
5.3 – ADSORÇÃO E DISSOCIAÇÃO DE MOLÉCULAS DE ÁGUA, E MIGRAÇÃO DOS ÍONS H ⁺ E OH ⁻ NA SUPERFÍCIE DE MgO(001).....	94
5.3.1 – Adsorção de uma única molécula de água nos sítios da superfície de MgO(001) sem defeitos.....	94
5.3.2 – Migração dos íons H ⁺ e OH ⁻ na superfície de MgO(001) sem defeitos e dopada com Al.....	100
5.3.3 – Quimissorção dissociativa parcial de duas moléculas de água nos sítios da superfície de MgO(001) sem defeitos.....	104
5.3.4 – Migração dos íons H ⁺ e OH ⁻ a partir da quimissorção dissociativa parcial de duas moléculas de água nos sítios da superfície de MgO(001) sem defeitos.....	116
5.3.5 – Quimissorção dissociativa parcial de três moléculas de água nos sítios da superfície de MgO(001) sem defeitos.....	119

5.3.6 – Migração dos íons H^+ e OH^- a partir da quimissorção dissociativa parcial de três moléculas de água nos sítios da superfície de $MgO(001)$ sem defeitos.....	131
5.4 – DESSORÇÃO DOS PRODUTOS GERADOS PELA HIDRÓLISE DA LIGAÇÃO P-S NA SUPERFÍCIE DE $MgO(001)$	133
5.4.1 – Dessorção do produto P1 [$HOPO(CH_3)(OCH_3)$] a partir dos sítios da superfície de $MgO(001)$ sem defeitos e dopada com Al.....	133
5.4.2 – Dessorção do produto P2 [$HSCH_3$] a partir dos sítios da superfície de $MgO(001)$ sem defeitos e dopada com Al.....	138
5.5 – RESUMO DA ANÁLISE TERMODINÂMICA PROPOSTA PARA A HIDRÓLISE DO COMPOSTO DMPT POSSIVELMENTE CATALISADA PELA SUPERFÍCIE DE $MgO(001)$	143
6 – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS.....	145
7 – REFERÊNCIAS.....	149
APÊNDICE.....	165

1 – INTRODUÇÃO

1.1 – HIDRÓLISE CATALISADA DO COMPOSTO ORGANOFOSFORADO VX

1.1.1 – Compostos organofosforados

O fósforo é um elemento essencial nos processos celulares. Os principais compostos de fósforo encontrados na natureza estão principalmente na forma de ésteres fosfóricos (Figura 1). Por serem cineticamente mais estáveis, principalmente frente a hidrólise, as ligações P-O-C são determinantes para a formação das estruturas do DNA, RNA e ATP (MACHADO, 1999). Por conseguinte, os ésteres fosfóricos são vitais por estarem relacionados ao armazenamento e à transmissão de informação genética, bem como aos processos bioenergéticos (MACHADO, 1999; DOMINGOS, 2003). Nesse sentido, todas as reações que envolvem a formação ou a quebra das ligações de ésteres fosfóricos são muito importantes para o entendimento dos sistemas vivos.

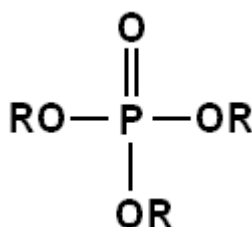


Figura 1 – Estrutura química de um triéster fosfórico.

Uma das principais reações de ésteres fosfóricos é a substituição nucleofílica do fósforo central, que desloca principalmente um álcool ou um alcóxido pela quebra da ligação P-O e mantém a ligação O-C intacta (DOMINGOS, 2003). Pode-se obter, ainda, certo grau de especificidade e toxicidade químicas, que dependem do tipo de nucleófilo usado na reação. A partir desse conjunto de fatores (estabilidade, especificidade e toxicidade químicas), foram elaborados diversos compostos organofosforados com diferentes aplicações, principalmente na agricultura, como inseticidas e pesticidas, e na guerra, como armas químicas de destruição em massa (DOMINGOS,

2003; DELFINO, 2009). Os organofosforados para a guerra diferem dos usados na agricultura por possuírem uma ligação P-C, também muito resistente à hidrólise (MITCHELL, 1997; MUNRO, 1999).

Na maioria dos casos, um composto organofosforado sintetizado com finalidade tóxica é extremamente nocivo ao meio ambiente e aos seres humanos. No corpo humano, essas substâncias têm caráter neurotóxico e são muito seletivas para enzimas que possuem resíduos ácidos tipo amino, que são facilmente fosforilados. Por apresentar um grupo amino, a acetilcolinesterase é a principal enzima fosforilada por esses compostos organofosforados neurotóxicos (WANG, 2006; MASTRANTONIO, 2008; DELFINO, 2009).

A acetilcolinesterase catalisa a hidrólise da acetilcolina, processo essencial para a transmissão dos impulsos nervosos. Desta forma, uma vez ligada ao composto organofosforado, essa enzima não desempenha mais sua função catalítica e, conseqüentemente, a acetilcolina livre acumula-se na fenda sináptica e impede a transmissão dos impulsos nervosos (WANG, 2006; DELFINO, 2009). O colapso no sistema nervoso central causa a perda da coordenação muscular, convulsões e, finalmente, a morte do indivíduo (DOMINGOS, 2003). No caso de armas químicas, esse processo é irreversível, pois não há, ainda, um antídoto eficaz para regenerar a atividade catalítica da enzima acetilcolinesterase (DELFINO, 2009).

Por conseguinte, devido à extrema toxicidade dos compostos organofosforados usados como armas químicas, a segurança e o impacto ambiental na destruição dessas substâncias são de grande interesse e preocupação para a defesa militar nacional. A quantidade de agente neurotóxico letal à 50% dos seres vivos que foram expostos a esses organofosforados é conhecido com LD₅₀, (MUNRO, 1999). Por apresentar LD₅₀ muito baixo, todas as técnicas e análises utilizadas para a degradação de agentes de guerra química têm que cumprir rigorosos regulamentos, impostos por convenções e acordos mundiais.

1.1.2 - Convenções e acordos mundiais sobre armas químicas

Em 13 de janeiro de 1993 o Brasil aderiu a Convenção Internacional Mundial sobre a Proibição do Desenvolvimento, Produção, Armazenamento e Uso de Armas Químicas (CPAQ). Este tratado entrou em vigor em 29 de abril de 1997 e estabeleceu um prazo de 10 anos para que o acordo fosse totalmente cumprido pelos países membros (DOMINGOS, 2003; NORADOUN, 2005). Assim, a partir de então, houve um grande interesse nas pesquisas destinadas à degradação de armas químicas, principalmente dos agentes organofosforados. No Brasil, mesmo com a finalidade de desenvolver tecnologias para a proteção e degradação desses tipos de compostos (SILVA, 2012), o estudo dessas substâncias é condicionado à Convenção de Armas Químicas.

A Convenção de Armas Químicas, assinada em 1992, não permite estudos de armas químicas em laboratórios acadêmicos (KIDDLE, 2004). Além disso, estudos experimentais estão limitados a instalações capazes de lidar com agentes similares para segurança e precauções adequadas. Assim, por exemplo, o composto modelo metilfosfonato de dimetila (DMMP) é usado para o estudo experimental das ligações de ésteres fosfóricos em razão da semelhança estrutural com os compostos organofosforados e por não apresentar caráter neurotóxico (MITCHELL, 1997). Contudo, o DMMP não permite o estudo detalhado das ligações neurotóxicas presentes em tais substâncias.

A simulação computacional, por sua vez, além de não envolver a perigosa manipulação desses agentes, permite a compreensão dos processos físico-químicos em nível molecular e conseqüentemente o conhecimento necessário para a degradação de compostos neurotóxicos. Neste contexto, há um grande progresso, principalmente pelo uso de cálculos baseados na teoria do funcional da densidade (GILLAN, 1996, MICHALKOVA, 2010). Estes cálculos, em paralelo com pesquisas experimentais (YANG, 1999; SMITH, 2008), têm permitido a investigação e o desenvolvimento de importantes tecnologias para a desativação química de agentes de guerra sem afetar o meio ambiente.

1.1.3 - Desativação química de agentes neurotóxicos

Na década de 80 a incineração era o método mais utilizado para destruir compostos neurotóxicos (DOMINGOS, 2003; NORADOUN, 2005). Contudo, este procedimento não tem sido mais adotado porque produz outros gases tóxicos e até corrosivos, que afetam diretamente a segurança e o meio ambiente (YANG, 1999; GEE, 2012). Embora muitas reações químicas possam ser utilizadas para destruir agentes de guerra química, na prática somente aquelas com baixo custo operacional e reacional são verdadeiramente úteis, uma vez que serão utilizadas em larga escala e em condições ambientes. Nesse sentido, os reagentes têm que ser facilmente acessíveis quando e onde eles forem necessários (SMITH, 2008).

Para pequenas quantidades desses gases, principalmente em superfícies ou contêineres contaminados, o processo de destoxificação é feito pelo uso de uma solução básica contendo excesso do reagente, para converter rapidamente o agente em produtos sem toxicidade (YANG, 1999). Contudo, para ser específica e eficiente para reagir diretamente com o fósforo central e favorecer a quebra da ligação neurotóxica, a substituição nucleofílica e a hidrólise são as duas principais reações utilizadas na neutralização desses compostos (WAGNER, 2002). A partir disso, os produtos neutralizados, bem como os próprios organofosforados, podem ser caracterizados pelas principais técnicas de análise de compostos orgânicos. Os agentes de guerra química do tipo organofosforados podem ser divididos em duas classes principais, denominadas G e V, descritas a seguir.

1.1.4 - Agentes organofosforados neurotóxicos do tipo-V

Os ésteres do tipo-G apresentam uma estrutura com metilfosfonofluoridrato ou possuem um grupo cianeto. Já os do tipo-V contém um enxofre e, por isso, são ésteres alquilfosfonotioatos (MUNRO, 1999). Esses grupos, responsáveis pela neurotoxicidade do composto, agem diretamente no processo de fosforilação da enzima acetilcolinesterase.

Com relação aos agentes do tipo-V, o processo de fosforilação de um resíduo ácido tipo amino da enzima acetilcolinesterase é devido ao deslocamento do grupo S-alquila. Nesse sítio enzimático, o processo de quebra da ligação P-S possui uma menor barreira cinética se comparado ao deslocamento do grupo O-alquila, que é cineticamente desfavorável (MASTRANTONIO, 2008). Em geral, o próprio grupo amino presente na estrutura de alguns compostos do tipo-V são específicos para hidrólise da ligação P-S, mas a taxa de reação é lenta (YANG, 1996; REEVES, 2008; KHAN, 2009, GEE, 2012). No caso da acetilcolinesterase, mesmo com a quebra da ligação P-S, o sítio ativo continua fosforilado e essa enzima não desempenha mais sua função (como citado no item 1.1.1, pág.2). Portanto, o caráter neurotóxico dos agentes do tipo-V está relacionado com a ligação do grupo fosfato ao átomo de enxofre (MUNRO, 1999; YANG, 1999).

Dentre os vários agentes neurotóxicos do tipo-V existentes, o composto VX [*O*-etil metilfosfonotioato de *S*-2-(diisopropilamino)etila] é o principal representante (Figura 2A), com milhares de toneladas estocados nos Estados Unidos (YANG, 1999). A estrutura química do VX é também utilizada como modelo para a síntese de outros compostos tipo-V. Um composto análogo e isômero é o VR [*O*-isobutil metilfosfonotioato de *S*-2-(dietilamino)etila] (Figura 2B), estocado na Rússia (YANG, 1999). Na agricultura, o inseticida malation também foi sintetizado a partir do VX (Figura 2C) (NORADOUN, 2005).

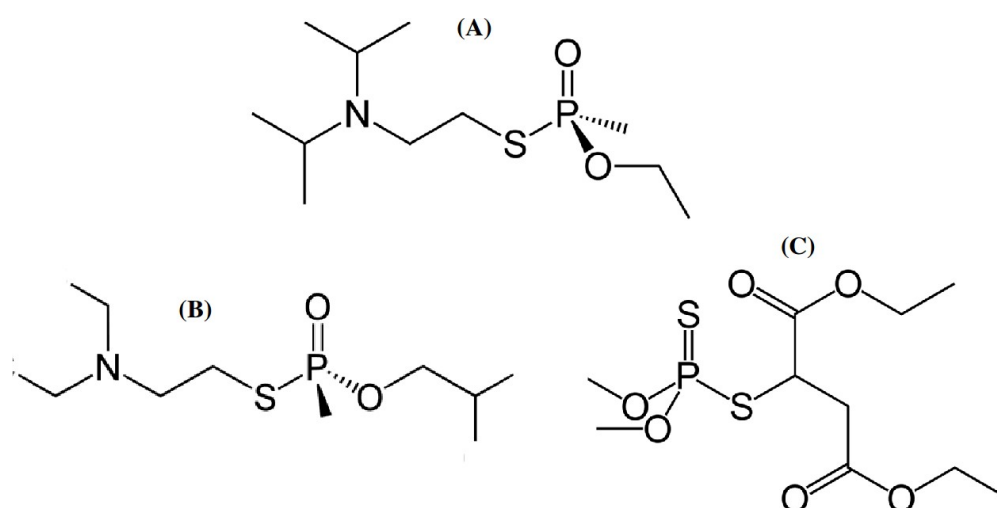


Figura 2 – Compostos organofosforados neurotóxicos em consequência da ligação P-S: (A) VX, (B) VR e (C) malation.

Além de ser a base estrutural para outros tipos de compostos análogos da família dos agentes-V, o composto VX, assim como todos os agentes neurotóxicos organofosforados, possui diferentes conformêros em temperatura ambiente e que dependem da rotação do ângulo diedro (MASTRANTONIO, 2008) (Figura 3).

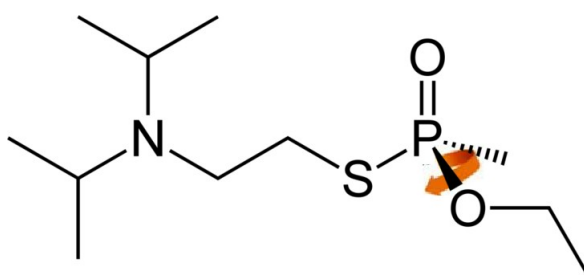


Figura 3 – Esquema para especificar um possível ângulo diedro que conduz à formação de vários conformêros no composto organofosforado VX.

Quando o agente VX estiver inserido em ambientes químicos e biológicos que contribuem para mudar a energia conformacional relacionada a esse ângulo diedro, pode haver a formação de vários confôrmeros (PAUKKU, 2006; ÉL'KIN, 2009), com diferentes propriedades termodinâmicas e cinéticas (DOROFEEVA, 2007). Essas características são determinantes, principalmente, do grau de neurotoxicidade e da ação do agente organofosforado no sistema nervoso.

O agente VX apresenta elevada toxicidade no sistema nervoso (LD_{50} de 0,008 mg/kg intravenoso e 0,028 mg/kg percutânea), baixa volatilidade (pressão de vapor de $7,0 \times 10^{-4}$ mmHg à 298 K), alto ponto de ebulição (571 K) e relativa estabilidade frente a hidrólise espontânea (50% degradado em 78 horas à 295 K, $pH=7,0$) (MUNRO, 1999; YANG, 1999). Assim, o agente VX é um dos mais tóxicos e persistentes gases de guerra química existente. Uma gota de VX é suficiente para matar um ser humano rapidamente. Portanto, devido às suas características físico-químicas particulares, o conhecimento de um mecanismo eficiente para a degradação do VX é muito importante, mas não é tão extensivamente estudado como os dos outros tipos de organofosforados neurotóxicos.

1.1.5 - Desativação química do composto VX

Diferentemente de outros tipos de compostos organofosforados neurotóxicos, os principais métodos de desativação química de agentes de guerra não são eficientes para o composto VX. A substituição nucleofílica do fósforo central não é específica para a quebra de P-S, e a quebra de P-O pode formar subprodutos tão tóxicos quanto o próprio VX (WAGNER, 2002; DANIEL, 2008; SMITH, 2008). Certos valores de *pH* também podem contribuir para reduzir a eficiência no processo de oxidação por agentes oxidantes (CASSAGNE, 2001). Outro fator importante para uma eficiente desativação química do VX é a temperatura da reação (YANG, 1999).

Uma possível reação de desativação química do VX é a substituição nucleofílica em solução alcalina (0,1 mol/L) acima de 363 K (Figura 4A). Nessas condições, pequenas quantidades de produtos tóxicos, formadas pela quebra da ligação P-O (Figura 4B), podem ser rapidamente hidrolisadas e convertidas em substâncias não tóxicas (YANG, 1999; WAGNER, 2002). O principal composto produzido pela quebra da ligação P-O é o ácido tióico, que persiste com a ligação P-S (YANG, 1999; WAGNER, 2002; SMITH, 2008) (Figura 4B).

Em outras condições de *pH* e temperatura, a substituição nucleofílica pode não ser tão eficiente para a quebra da ligação neurotóxica P-S (WAGNER, 2002). Em valores de *pH* neutro e em temperatura ambiente, a hidrólise não ocorre ou não é específica para a quebra de P-S. Como nessa situação a concentração de VX ou de subprodutos tóxicos é alta, dificilmente haverá um subsequente ataque nucleofílico para a total degradação (SMITH, 2008).

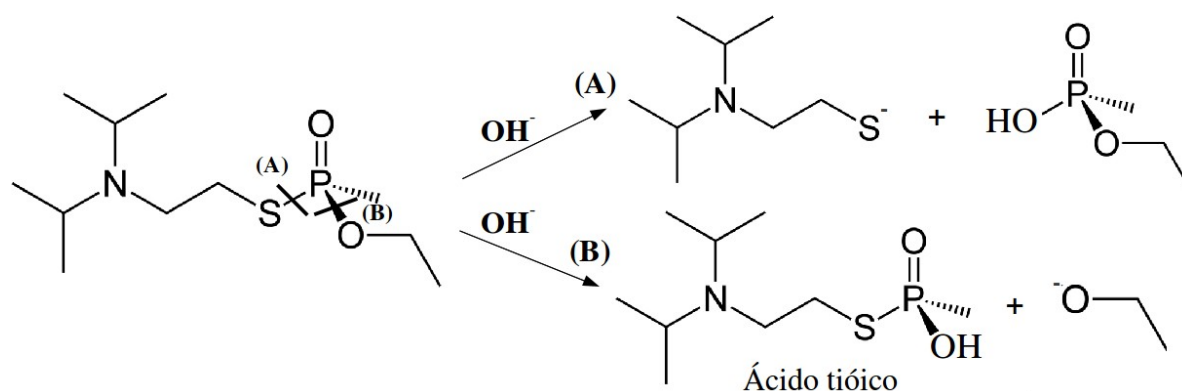


Figura 4 – Reação de substituição nucleofílica do composto VX: (A) quebra da ligação P-S e consequente formação dos produtos sem atividade neurotóxica e (B) quebra da ligação P-O e a consequente formação do ácido tióico, quase tão tóxico quanto o próprio VX.

Por cálculos teóricos utilizando teoria de perturbação de Møller-Plesset em conjunto com a teoria do funcional da densidade, ŠEČKUTĚ *et al.* (ŠEČKUTĚ, 2005) mostraram que a hidrólise alcalina das ligações P-O e P-S em um composto tipo-VX é cineticamente competitiva, mas que os produtos gerados pela quebra de P-S são termodinamicamente mais estáveis. Com o mesmo nível de teoria, DANIEL *et al.* (DANIEL, 2008) também concluíram que os produtos formados na hidrólise alcalina do agente VX não são exclusivos para a quebra da ligação P-S. Isso é uma questão importante na maioria das pesquisas que, atualmente, visam o uso de catalisadores para a desativação química do agente VX. Desse modo, o objetivo do catalisador é ser seletivo e diminuir a barreira energética para o processo de hidrólise da ligação neurotóxica P-S em relação à P-O, baseado na função de seletividade e eficiência catalítica, respectivamente.

1.1.6 - Degradação catalítica do composto VX

Quando um catalisador é utilizado em uma reação química, não se tem a intenção de modificar a reação global. Contudo, intermediários serão formados durante esse processo e a interação catalisador-reagente deve diminuir a barreira cinética da reação. Eventualmente, quando um material adicionado a uma reação forma um intermediário ainda mais estável que o produto final, ele não é um catalisador, mas sim um acumulador de reagentes quimissorvidos. No caso da degradação do composto VX, o possível catalisador deve ser capaz de ser seletivo e eficiente na quebra da ligação P-S e formar produtos não tóxicos.

Os principais estudos da degradação do composto VX visam a hidrólise catalisada da ligação P-S. Apesar de ser um mecanismo autocatalítico, a hidrólise do composto VX pelo grupo amino intramolecular é extremamente lenta em temperatura ambiente (YANG, 1996; YANG 1999). Por ser uma reação fotoassistida, a quebra da ligação P-S não é específica (ZUO, 2005). Embora a engenharia de enzimas possa produzir catalisadores suficientemente ativos e específicos, ainda é um processo muito complexo e não oferece uma total regeneração do catalisador no final da reação (REEVES, 2008; SMITH, 2008). Por outro lado, há avanços no uso de reagentes organometálicos, que são seletivos para a hidrólise de P-S em pH neutro e em temperatura ambiente (KUO, 2008). A não seletividade para a quebra da ligação P-S também é confirmada em alguns trabalhos teóricos para a quelação (BANDYOPADHYAY, 2006), hidrólise (BECK, 2008) e solvólise (ŠEČKUTĚ, 2005; DANIEL, 2008; KHAN, 2009) dos principais grupos desse composto.

Por outro lado, a interação de compostos organofosforados com minerais de argila e óxidos metálicos são particularmente atraentes. Os óxidos metálicos, em especial, têm grande aplicação industrial como adsorventes, catalisadores e suporte de catalisadores por causa da elevada área superficial e das características morfológicas essenciais ao processo de hidrólise catalisada (MICHALKOVA, 2010).

1.1.7 - Interação de compostos organofosforados em superfícies de catalisadores sólidos

Muitos materiais possuem significativas propriedades para utilização como catalisadores químicos de superfície. No caso de uma quimissorção, o reagente pode sofrer reações na superfície do catalisador, que é uma característica essencial das propriedades catalíticas de sólidos (HENRIC, 1994). Nesse sentido, a química de superfícies para a degradação de agentes neurotóxicos é uma importante área da química. Já em 1988, EKERDT *et al.* (EKERDT, 1988) estudavam o mecanismo reacional, as características ácido-base e a geração de defeitos superficiais no estudo da degradação de compostos organofosforados em superfícies de catalisadores sólidos.

No caso de superfícies catalisadoras para a adsorção de compostos organofosforados, há estudos experimentais em titânia nanotubular (WAGNER, 2008) e sílica (BREVETT, 2009), estudos teóricos por cálculos *ab initio* em filossilicatos (MICHALKOVA, 2004), fragmentos de minerais de Al e Si (MICHALKOVA, 2006), *clusters* de CaO (MICHALKOVA, 2007) e ZnO (PAUKKU, 2009), por aglomerados de γ -Al₂O₃ (BERMUDEZ, 2009) e *slabs* de Mg(OH)₂ (VAISS, 2012).

Os principais catalisadores utilizados em processos de desativação química de agentes de guerra, baseados no estudo experimental da interação entre ésteres fosfóricos e superfícies de óxidos metálicos, são: MgO, γ -Al₂O₃, FeO, CaO, TiO₂, Fe₂O₃, ZnO e WO₃ (MITCHELL, 1997). Pela interação do agente VX com superfícies hidroxiladas de óxidos metálicos, a quebra da ligação neurotóxica P-S pode ocorrer devido à quimissorção dissociativa da molécula e à possível formação de duas ligações oxigênio-metal e uma ligação enxofre-metal na superfície do mineral, representadas na Figura 5A (MITCHELL, 1997; WAGNER, 1999; WAGNER, 2008). Por outro lado, a molécula de VX pode se dissociar nas superfícies não hidroxiladas de óxidos metálicos pela possível formação das ligações fósforo-oxigênio, oxigênio-metal e enxofre-metal na superfície do mineral, representadas na Figura 5B. MICHALKOVA *et al.* reportaram esse tipo de interação na decomposição de agentes tipo-G em *clusters* de MgO (MICHALKOVA, 2004) e de CaO (MICHALKOVA, 2007) não hidroxilados, em que as ligações interfaciais fósforo-oxigênio e oxigênio-metal são responsáveis para produzir uma estrutura energeticamente mais estável que outras possíveis formas de interação.

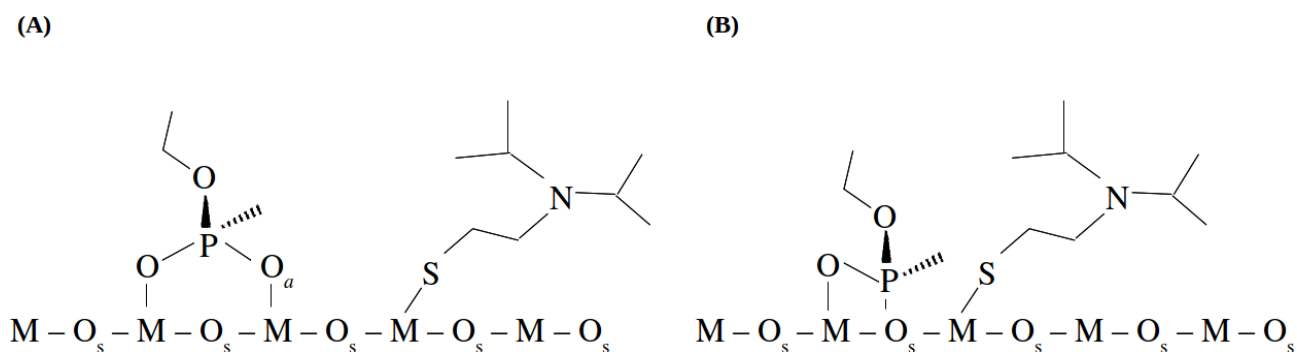


Figura 5 – Esquemas da formação de ligações químicas após a dissociação da molécula do agente VX na superfície de óxidos metálicos. (A) estrutura bidentada e ligação S-M na superfície hidroxilada e (B) ligações P-O_s, O_a-M e S-M na superfície não hidroxilada. Os índices *a* e *s* indicam que oxigênio é de uma hidroxila de H₂O e da superfície do mineral, respectivamente. M indica um íon metálico da superfície do mineral.

Dentre os óxidos metálicos, o óxido de magnésio tem se mostrado um potencial adsorvente destrutivo para esses agentes neurotóxicos. Trabalhos experimentais usando o DMMP (LI, 1991; LI, 1992; MITCHELL, 1997), o VX (WAGNER, 1999; WAGNER, 2008) e o gás mostarda (NARSKE, 2002; TANG, 2008); bem como em trabalhos teóricos com uso de modelos de *clusters* para o sarin (MICHALKOVA, 2004) e o composto diisopropilfluorofosfato (KOŁODZIEJCZYK, 2007).

Li *et al.* (LI, 1991; LI, 1992) mostraram que a reação de água com a superfície de MgO contribui para aumentar a capacidade catalítica desse óxido em degradar compostos organofosforados. A partir desses resultados verificou-se que o MgO pode ser um potencial catalisador para a hidrólise do composto VX. Portanto, o estudo da hidrólise desse agente organofosforado, possivelmente catalisado pelo MgO, pode fornecer importantes resultados para um eficiente mecanismo pela quebra da ligação neurotóxica P-S.

1.2 – HIDROXILAÇÃO/PROTONAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE MgO(001)

1.2.1 - Interação de moléculas de água em superfícies de óxidos metálicos

Como mencionado no item 1.1.7, pág.11, óxidos metálicos têm atraído um considerável interesse na degradação de compostos organofosforados. Além disso, eles possuem uma variedade de aplicações em catálise heterogênea, química atmosférica dentre outras áreas (KEANE, 2003; AL-ABADLEH, 2005). Nestas diversas aplicações, muitas reações podem ocorrer nas superfícies desses óxidos e têm sido objeto de importantes estudos na área de ciência de superfícies (LIU, 1998). Em particular, as propriedades superficiais de muitos minerais geralmente são alteradas pela presença de moléculas de água em condições naturais de temperatura e pressão. Cabe notar que a interação de moléculas de água com a superfície de óxidos também é importante para a compreensão de vários fenômenos ambientais, principalmente aqueles relacionados com poluentes orgânicos (AL-ABADLEH, 2005; LIU, 2009; NEWBERG, 2011).

Em muitas situações, principalmente em condições ambientes de umidade relativa, moléculas de água podem interagir mais fortemente entre si do que com a própria superfície onde estão adsorvidas, o que leva à formação de filmes finos de água (NEWBERG, 2011). Neste caso, as moléculas são adsorvidas fisicamente sobre a superfície, sem sofrer dissociação molecular (Figura 6A).

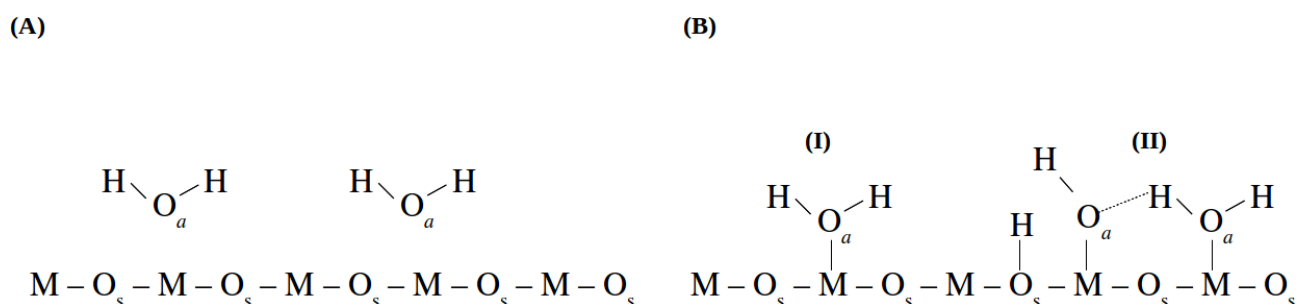


Figura 6 – Esquemas ilustrativos dos processos de interação molecular e superficial a partir da adsorção de moléculas de água sobre a superfície de um óxido metálico. (A) fisissorção e (B) quimissorção não dissociativa (I) ou dissociativa (II). Os índices *a* e *s* indicam que o oxigênio é de uma hidroxila de H₂O e da superfície do mineral, respectivamente. M indica um íon metálico da superfície do mineral.

Por outro lado, as ligações de hidrogênio entre as moléculas de água são sempre influenciadas pelo ambiente químico delas (STEINER, 2002). No caso de óxidos metálicos, o processo de dissociação molecular pode ocorrer quando moléculas de água se aderem quimicamente à superfície. Além de se associarem por ligações intermoleculares, espécies quimissorvidas são fortemente ligadas à sítios específicos (SCAMEHORN, 1994; KEANE, 2003; KOLASINSKI, 2008). Este processo leva à uma simples quimissorção não dissociativa (Figura 6BI) ou dissociativa (Figura 6BII). Muito importantes no estudo cinético da hidrólise catalisada, esses modos de adsorção química afetam diferentemente a superfície do material e as interações intermoleculares (KEANE, 2003, NEWBERG, 2011; GIORDANO, 2012). No campo da catálise heterogênea, muitas reações de adsorção molecular que envolvem as características ácido-base da superfície de MgO são bem conhecidas (BAILLY, 2005).

1.2.2 - A superfície (001) do óxido de magnésio

O óxido de magnésio (MgO), também conhecido como periclásio, é um importante mineral de simetria cúbica, tipo-NaCl (HENRICH, 1994) (Figura 7). Devido à sua estabilidade estrutural, o MgO é muito utilizado em processos catalíticos industriais que requerem altas temperaturas de reação (BERG, 1995). Ao longo da direção (001), o MgO é capaz de formar uma superfície muito estável e, além de apresentar um único estado de oxidação, é composta pelo mesmo número de sítios catiônicos (Mg_5^{2+}) e aniônicos (O_5^{2-}) pentacoordenados. Nessa direção, as monocamadas são quase planas pois os íons superficiais tendem a sofrer uma reconstrução na direção vertical menor que 2,5% em relação ao parâmetro de rede do sólido e, especificamente, os íons O^{2-} se deslocam menos que 2,0% com relação aos de Mg^{2+} de acordo com resultados experimentais de difração por LEED (SAWADA, 1979; HENRICH, 1994). Portanto, essa pequena reconstrução superficial, denominada *rumpling*, tende a ser cada vez menor a medida que se avança para as monocamadas inferiores do MgO.

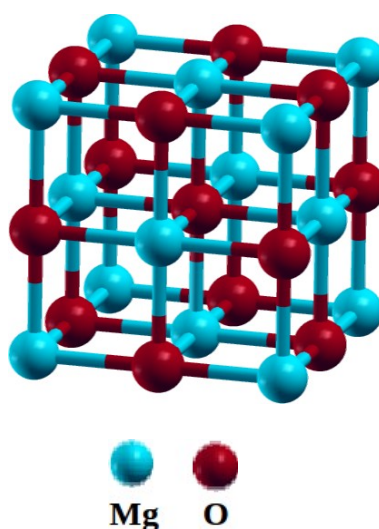


Figura 7 – Esquema da estrutura cúbica (tipo-NaCl) do sólido de óxido de magnésio (MgO).

Na superfície de MgO(001), os sítios superficiais pentacoordenados de Mg_5^{2+} e O_5^{2-} possuem baixa reatividade, mas são muito importantes em catálise heterogênea, principalmente na interação com diferentes tipos de gases relacionados ao meio ambiente (AL-ABADLEH, 2005;

LIU, 2009) e no processo inicial de hidroxilação/protonação dessa superfície (CHO, 2000; WANG, 2004; HU, 2010; ALVIM, 2012). A maior parte da superfície (001) é composta por esses dois tipos de sítios. Por outro lado, mesmo em pequenas proporções, inúmeras irregularidades estruturais estão naturalmente presentes em superfícies de óxidos metálicos.

A formação desses sítios superficiais de baixa coordenação inclui diferentes irregularidades morfológicas e propriedades estruturais, diretamente relacionadas a reatividade na superfície do MgO (ANCHELL, 1996; ALMEIDA 1998; PACCHIONI, 1998; PACCHIONI 1999; BAILLY, 2005; CHIZALLET, 2006). Da mesma forma, outro fator que contribui para aumentar a reatividade superficial é a estabilidade dos defeitos. No interior do sólido de MgO eles são termodinamicamente menos estáveis e, por isso, tendem a migrar para a superfície (BARANEK, 2000).

Dentre os vários tipos de defeitos, os mais comuns são aqueles relacionados à geração de vacância aniônica e à inclusão de átomos dopantes na estrutura, que alteram de forma direta as propriedades ácido-base nesses sítios (AHDJOU DJ, 1999; NIEMINEN, 2009; ABBET, 2011). As vacâncias de oxigênio são os defeitos pontuais mais simples e denominam-se centros F_s , (FERRARI, 1995, FERRARI, 1997) (Figura 8).

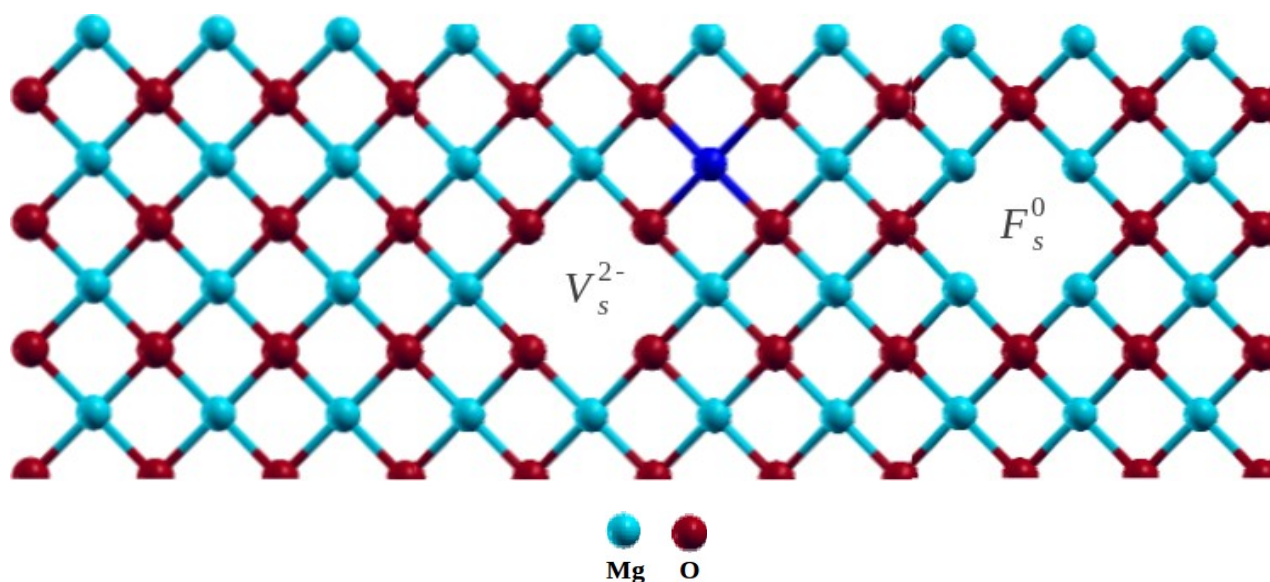


Figura 8 – Superfície de MgO(001) com alguns defeitos superficiais. Os sítios pentacoordenados Mg_5^{2+} e O_5^{2-} ocupam a maior parte da superfície que é denominada de terraço. As vacâncias V_s^{2-} e F_s^0 estão especificadas, e são circundadas pelos sítios tetracoordenados O_4^{2-} e Mg_4^{2+} , respectivamente. A esfera azul escura representa um átomo dopante qualquer no centro V_s .

Por desidroxilação e em alta temperatura, os centros F_s superficiais podem ser gerados a partir do contato com vapor de água sem afetar o interior do sólido (ALMEIDA, 2001), com o excesso de carga eletrônica situada dentro dessas vacâncias (FINOCCHI, 1999). O centro F_s mais estável é aquele em que o átomo de oxigênio é removido sem carga eletrônica e os dois elétrons ficam presos na cavidade aniônica, conhecidos como centros F_s^0 (FERRARI, 1995; PACCHIONI, 1998; MÉNÉTRY, 2004); o sobrescrito 0 indica que nenhuma carga foi retirada. Os centros F_s^0 favorecem a formação de sítios Mg_4^{2+} tetracoordenados, que por sua vez, são muito mais reativos que os pentacoordenados Mg_5^{2+} .

Além dos centros F_s^0 na superfície de MgO(001), os átomos de Mg podem ser substituídos por diferentes átomos dopantes e/ou removidos para gerar vacâncias catiônicas. Os sítios de Mg dopados e as vacâncias de Mg são denominados respectivamente de centros V_s -dopado e V_s (BARANEK, 2000; LIU, 2010) (Figura 8). As vacâncias V_s^{2-} , que correspondem a remoção de Mg^{2+} , são geradas principalmente no intuito de manter a eletroneutralidade do composto quando há centros V_s -dopados com átomos de raios iônicos maiores que o do Mg^{2+} . As vacâncias V_s^{2-} favorecem a formação de sítios O_4^{2-} tetracoordenados, que por sua vez, são muito mais reativos que os pentacoordenados O_5^{2-} .

As características eletrônicas dos sítios V_{Al} e O_4^{2-} são essenciais para as reações ácido-base em óxidos mistos de Mg/Al em relação à reatividade do MgO. Obtidos pela decomposição térmica controlada de hidrotalcitas (SHEN, 1994; PRINETTO, 2000), os óxidos mistos de Mg/Al possuem uma estrutura ainda não bem descrita na literatura, uma vez que esse tipo de óxido é obtido na forma policristalina e com baixa cristalinidade (GAZZANO, 1997). Consequentemente, a técnica de difração de raios X de pó é limitada a caracterizar pobremente os tipos de sítios presentes na sua estrutura cristalina.

Outra questão é a possibilidade de se obter diferentes estruturas para esse óxido, que dependem principalmente da taxa de aquecimento e da temperatura final da calcinação (GAZZANO, 1997). Por outro lado, uma vez que se pode obter hidrotalcita calcinada na faixa de fração molar de $0,20 \leq x \leq 0,33$ (VALENTE, 2010), a superfície de MgO(001) dopada com Al pode ser um bom modelo representativo inicial dos sítios superficiais do óxido misto de Mg/Al com baixa fração molar, assim como os modelos propostos por ROHRER *et al.* (ROHRER, 1994). Da mesma forma, a natureza ácida ou básica desses sítios na superfície de MgO(001) está diretamente

relacionada com a atividade catalítica em relação à processos moleculares de adsorção e dissociação.

Defeitos pontuais proporcionam uma maior mudança de redistribuição de cargas através dos átomos da superfície e são energeticamente dominantes para processos de dissociação molecular (ARAY, 1994; LANGEL, 1994; SCAMEHORN, 1994; ALMEIDA, 1998). A forte interação eletrostática entre os defeitos pontuais na superfície de óxidos e as moléculas adsorvidas é essencial para a dissociação heterolítica de ligações covalentes, sem a influência de interações intermoleculares (AHDJOU DJ, 1999; D'ERCOLE, 2001). Portanto, as propriedades ácido-base da superfície de MgO(001) podem ser estimadas a partir da adsorção de moléculas de água e a capacidade das mesmas em interagir com os sítios Mg_5^{2+} , O_5^{2-} , Mg_4^{2+} , V_{Al} , e O_4^{2-} .

1.2.3 - Adsorção de moléculas de água na superfície do óxido de magnésio

A adsorção de moléculas de água sobre o terraço de MgO(001) já foi bem estudada experimentalmente (WU, 1991; XU, 1997; FERRY, 1997; FERRY, 1998; YU, 2003). A molécula de água é um melhor doador de carga eletrônica do que o oxigênio do terraço de MgO(001), por causa dos seus dois pares de elétrons isolados (DIWALD, 2002). Dessa forma, a dissociação de uma molécula de água pode ser vista como o resultado de uma competição entre a hidroxila molecular e o sítio O^{2-} superficial (AHDJOUJ, 1999). Uma única molécula de água quimissorvida na superfície perfeita não se dissocia, porque o próton tende a ser atraído mais fortemente pela hidroxila do que pelo O^{2-} superficial. Conseqüentemente, apenas a superfície hidratada será formada, pois a molécula de água é sempre regenerada (AHDJOUJ, 1999; GIORDANO, 2000).

Contudo, naturalmente a interação de água com o MgO leva à conversão desse material ao mineral $Mg(OH)_2$, devido ao aumento da deposição de grupos hidroxilas superficiais, termodinamicamente favorecidos (MEJIAS, 1999; JUG, 2007). A capacidade de dissociação de moléculas de água também ocorre à medida que diminui o número de coordenação do sítio. Portanto, mesmo devido à baixa concentração de defeitos superficiais, o processo de quimissorção dissociativa de moléculas de água é espontâneo nesses tipos de sítios (LANGEL, 1994; LANGEL, 1995; ANCHELL, 1996; GILLAN, 1996; ALMEIDA, 1998; CHIZALLET, 2006).

Os centros F_s^0 e V_s^{2-} são essenciais para definir o grau de hidroxilação para a dissociação de moléculas de água isoladas na superfície de MgO(001) (BAILLY, 2005). Depois que a molécula de água se dissocia, o grupo OH^- é essencial para aumentar a basicidade superficial e, assim como o próton, pode ser capaz de migrar. A migração de íons ou átomos em superfícies de óxidos metálicos é de grande importância em muitas aplicações tecnológicas. Ela permite, principalmente, o estudo da formação dos próprios defeitos, a barreira cinética e a influência da temperatura em mecanismos de reações superficiais (XU, 2006; REVELES, 2010). A estabilidade energética da migração superficial é essencial para a recombinação iônica em muitas reações específicas que empregam o uso de catalisadores. Por essas razões, a superfície de MgO(001) hidroxilada pode desempenhar um importante papel na hidrólise catalisada, ideal para os processos de decomposição de agentes de guerra química (MICHALKOVA, 2004) (como citado no item 1.1.7, pág.12).

Costa *et al.* (COSTA, 2006) mostraram utilizando cálculos DFT-GGA que a migração de prótons depois da dissociação de uma única molécula de água em defeitos pontuais sobre a superfície de MgO(001) é energeticamente desfavorável. Contudo, diferente daquela situação, muito pouco se sabe sobre a etapa inicial de dissociação de moléculas de água e a consequente migração dos íons no terraço de MgO(001). Em particular, durante muitos anos tem havido um crescente interesse na investigação de processos de quimissorção dissociativa de moléculas de água na superfície de MgO(001) (HENDERSON, 2002).

1.2.4 - Dissociação de moléculas de água na superfície do óxido de magnésio

No caso do processo de dissociação molecular da água no terraço de MgO(001), existem cálculos *ab initio* e semi-empíricos que utilizam modelos de *clusters* (SCAMEHORN, 1993; ALMEIDA, 1998; ENKQVIST, 1999; WANG, 2004) para investigar a fase inicial da reação de hidroxilação superficial. A dessorção da molécula de água a partir de defeitos pontuais ocorre em temperaturas mais elevadas do que o mesmo processo nos sítios pentacoordenados da superfície de MgO(001) (COSTA, 2006). Especificamente para duas moléculas de água, HU *et al.* (Hu, 2010) consideraram que, mesmo com uma molécula dissociada, a energia relativa dos estados não dissociado e dissociado são similares. Portanto, desses resultados concluiu-se que uma única molécula de água ou um dímero delas não dissociam espontaneamente sobre o terraço de MgO(001). Na reação de quimissorção envolvendo a superfície polar (111) do MgO, há a formação da superfície hidroxilada (REFSON, 1995). Mas, devido à instabilidade da superfície (111), esses resultados não explicam a etapa inicial do processo de hidroxilação da superfície de MgO(001):

Por outro lado, outros estudos teóricos indicam a hidroxilação em uma interface com multicamadas de moléculas de água (HEIDBERG, 1995; GIORDANO, 1998; JOHNSON, 1999). Foi verificado também teoricamente, pelo uso de diferentes aproximações com condições de contorno periódicas, que a quimissorção dissociativa parcial de moléculas de água na superfície de MgO(001) sem defeitos pode ser obtida a partir da co-adsorção de três ou mais moléculas de água (ODELIUS, 1999; CHO, 2000; HU, 2010). Esse tipo de sistema é energeticamente mais estável do que monômeros de água adsorvidos (DIWALD, 2002).

A interação intermolecular por meio de ligações de hidrogênio é essencial para a quimissorção dissociativa parcial das moléculas de água nos sítios Mg_5^{2+} e O_5^{2-} . Nessa situação, uma molécula de água se dissocia enquanto que as outras permanecem como H₂O molecular. Contudo, a formação dos H⁺ e OH⁻ superficiais está relacionada principalmente à transferência de próton. O próton da água dissociada se liga à superfície, enquanto que a hidroxila, além de se ligar também à superfície, forma uma ligação de hidrogênio com a outra molécula de água vizinha, que por sua vez, interage com a superfície. Isso indica que todas as interações H₂O...H₂O, MgO-(H⁺), MgO-(OH⁻) e MgO-H₂O podem atuar em cooperação para promover a dissociação (CHO, 2000; WANG, 2004; HU, 2010). Portanto, essas interações não só contribuem para a dissociação parcial, mas também para a estabilidade do processo de co-adsorção de outras moléculas de água nos sítios pentacoordenados do terraço de MgO(001).

Como essas interações podem envolver a transferência de carga, a abordagem a ser utilizada deve ser cuidadosamente escolhida, a fim de descrever realisticamente as reações envolvidas e permitir o acesso aos muitos aspectos do processo de hidroxilação inicial. As evidências teóricas sobre a reação inicial de hidroxilação-hidratação no terraço de MgO(001) são baseadas somente em modelos de pequenos *clusters* de 10 átomos ou não descrevem satisfatoriamente o processo dissociativo quando utilizam condições de contorno periódicas (CHO, 2000; HU, 2010).

Quando os modelos de *clusters* não são grandes o suficiente, um excesso de carga eletrônica é formado nas bordas devido à quebra de ligações para gerar esses aglomerados (PARLINSKI, 2006). Nestas situações, surgem estados eletrônicos de borda que não são do sistema. Assim, as bandas de fronteira do MgO podem ser artificialmente deslocadas, o que leva a resultados espúrios. Portanto, por não apresentar estados eletrônicos de borda, a abordagem de supercélulas com condições de contorno periódicas, adotadas nesse estudo, pode fornecer resultados mais realísticos.

2 – OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS

Como descrito no Capítulo 1, o composto organofosforado VX pode ser obtido a partir de ésteres orgânicos e possui alto caráter neurotóxico, além de inúmeros confômeros. Mesmo que não haja um mecanismo eficaz para a detoxificação do agente VX, o MgO é um potencial catalisador na hidrólise de agentes organofosforados neurotóxicos, com uma maior seletividade e eficiência catalítica nos sítios representados por defeitos pontuais. Em acordo com leis e tratados mundiais que proíbem o estudo de agentes de guerra química em laboratórios acadêmicos, foram utilizados cálculos baseados na teoria do funcional da densidade com condições de contorno periódicas.

Portanto, o objetivo principal deste trabalho é obter, por cálculos *ab initio*, o modelo mais estável da hidrólise de um composto tipo-VX (metilfosfonotioato de O,S-dimetila, DMPT) na superfície de MgO(001). A utilização do composto DMPT diminui o custo computacional e o número de confômeros, sem interferir na estudo da hidrólise da ligação neurotóxica P-S presente no agente VX. Assim, por meio das conformações estruturais, energias livres e barreiras de reação, foi possível determinar o grau de seletividade e estabilidade dos processos de adsorção e quimissorção dissociativa das moléculas de DMPT e de água na superfície de MgO(001).

Especificamente, foram feitas análises termodinâmicas e de barreiras de reação da natureza dos modos dissociativos nos processos de interação superficial do composto DMPT em diferentes tipos de sítios catalíticos na superfície de MgO(001). Os sítios selecionados foram os pentacoordenados de Mg_5^{2+} e O_5^{2-} , presentes em maior proporção na região denominada de terraço, e os sítios tetracoordenado de Mg_4^{2+} e O_4^{2-} , obtidos a partir da geração de uma vacância de oxigênio F_s^0 e de magnésio V_s^{2-} , respectivamente. A vacância V_s^{2-} , por sua vez, foi gerada para manter a eletroneutralidade do sistema devido a dopagem com alumínio (V_{Al}). A superfície de MgO(001) dopada com Al foi escolhida pois representa um tipo de sítio presente no óxido misto de Mg/Al, mais reativo que o MgO.

A molécula de DMPT foi adsorvida, dissociada e os produtos sem atividade neurotóxica foram, posteriormente, dessorvidos da superfície de MgO(001). A partir da energia de formação dos produtos de quimissorção e do possível estado de transição resultante da dissociação dessa molécula, pôde-se verificar a eficiência do MgO na hidrólise da ligação P-S. Da mesma forma, para cada sítio catalítico superficial desse óxido, foi estudado o mesmo mecanismo de degradação do composto DMPT.

No caso da interação de moléculas de água, embora uma única molécula de água possa se dissociar em defeitos pontuais na superfície de MgO, a etapa inicial de hidroxilação nos sítios pentacoordenados do terraço ainda não era bem compreendida. Portanto, foram calculadas as diferenças de densidade de carga, barreiras de reação e energias livres no processo de adsorção de uma, duas e três moléculas de água nos sítios pentacoordenados de Mg_5^{2+} e O_5^{2-} . Posteriormente à dissociação das moléculas de água, as barreiras de migração dos íons H^+ e OH^- nos sítios da superfície de MgO(001) foram calculadas. Desta forma, foi determinado o modo cooperativo das interações intermoleculares e superficiais nesses processos de dissociação e de migração. Estes resultados são importantes para compreender, em especial, as etapas do mecanismo de reação proposto que determinam a hidrólise possivelmente catalisada do composto DMPT pela superfície de MgO(001).

Portanto, pôde-se estudar aspectos da seletividade catalítica da superfície de MgO(001) frente à hidrólise da ligação neurotóxica P-S presente no composto DMPT. Além disso, entender a primeira etapa de hidroxilação superficial desse tipo de óxido e a mobilidade no processo de migração dos íons H^+ e OH^- superficiais para a formação dos produtos neurotoxicamente inativos.

3 – ESTRATÉGIAS DE AÇÃO

3.1 – COMPOSTO TIPO-VX: (METILFOSFONOTIOATO DE O,S-DIMETILA, DMPT)

Foi utilizado um composto tipo-VX (metilfosfonotioato de O,S-dimetila, DMPT), no qual alguns radicais são substituídos por grupos metila (Figura 9). Esse modelo de composto tem sido utilizado na literatura (ŠEČKUTĚ, 2005) e possui características químicas idênticas às do próprio agente neurotóxico VX.

A fim de se poder negligenciar as interações espúrias entre as imagens translacionais geradas pelos métodos de condições de contorno periódicas, seria necessário utilizar nos cálculos do presente trabalho uma supercélula muito grande para manter as moléculas de VX suficientemente distantes. Portanto, a simplificação da estrutura da molécula de VX foi feita para reduzir o custo computacional. Além disso, o ambiente químico em que esses compostos organofosforados estão inseridos pode proporcionar diferentes energias conformacionais (PAUKKU, 2006; ÉL'KIN, 2009) (como citado no item 1.1.4, pág.6). Portanto, a molécula de DMPT foi utilizada, também, para possibilitar um menor número de confôrmeros em nossos cálculos. Da mesma forma, com esse modelo de composto se evitam efeitos estéricos no estudo da interação com a superfície de MgO e, conseqüentemente, permite investigar a degradação de todos os agentes do tipo-V que está relacionada à quebra da ligação P-S.

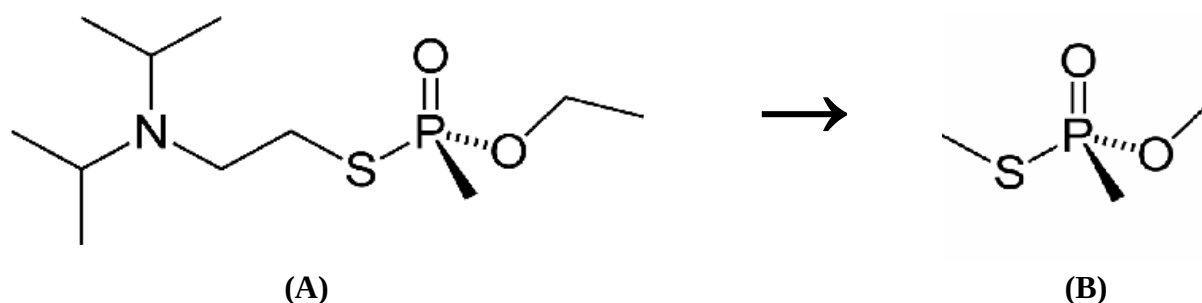


Figura 9 – Esquema representativo da substituição de alguns grupos da molécula de VX por metila para se obter a molécula de DMPT utilizada nesse trabalho. A estrutura química do organofosforado e ligação neurotóxica P-S são mantidas. (A) VX e (B) DMPT.

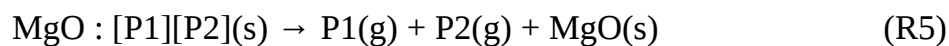
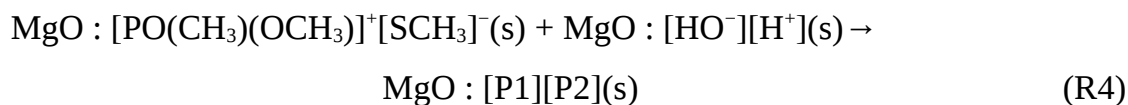
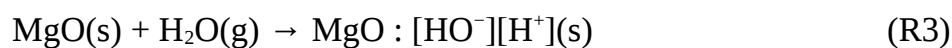
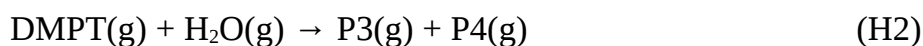
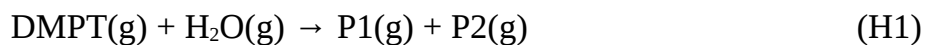
3.2 – MECANISMO DE REAÇÃO PROPOSTO PARA A HIDRÓLISE DO COMPOSTO DMPT PELA SUPERFÍCIE DE MgO(001)

Neste trabalho o mecanismo de reação proposto tem como primeiro passo o cálculo da hidrólise do composto DMPT para dois processos competitivos: a quebra das ligações P-S e P-O, representadas pelas reações H1 e H2, respectivamente. H1 gera os produtos sem atividade neurotóxica HOPO(CH₃)(OCH₃) (P1) e HSCH₃ (P2). Por outro lado, H2 produz a substância tóxica HOPO(CH₃)(SCH₃) (P3) e o produto HOCH₃ (P4), não desejados nesse tipo de degradação.

A superfície de MgO(001) não é totalmente hidroxilada porque as hidroxilas podem estar presentes, principalmente, nos sítios de defeitos, que ocupam um menor porcentagem da superfície. Somente em alta umidade ou no caso natural da superfície de MgO(111), diferentemente deste trabalho, é que se obtém a maioria dos sítios superficiais hidroxilada (LIU, 1998). Dessa forma, existem sítios pentacoordenados livres do terraço de MgO(001) (Mg_5^{2+} e O_5^{2-}). Portanto, na presente proposta de mecanismo de reação, optou-se por estudar, isoladamente, os subsequentes processos de dissociação das moléculas de DMPT e água, mesmo na presença de defeitos. A partir disso, o segundo passo se inicia com os processos de adsorção do composto DMPT nos sítios pentacoordenados e nos defeitos pontuais da superfície de MgO(001), representados pela reação elementar R1. Neste caso, o mínimo local da superfície de potencial corresponderá à superestrutura MgO:DMPT.

Em uma terceira etapa, a partir da superestrutura MgO:DMPT, o composto DMPT é dissociado nos sítios pentacoordenados e nos defeitos superficiais especificamente pela quebra da ligação neurotóxica P-S, representada pela reação elementar R2. Nesse sentido, como uma quarta etapa e representada pela reação elementar R3, as moléculas de água também se dissociam nos sítios pentacoordenados e nos defeitos pontuais pela quebra de uma ligação O-H. Em seguida, há a formação dos íons H⁺ e OH⁻ superficiais que, a princípio, podem migrar na superfície de MgO(001) e se recombinar com os íons formados pela reação de quebra da ligação P-S. Assim, após essa recombinação iônica na superfície, é possível haver a formação dos produtos P1 e P2 adsorvidos na superfície, representada pela reação elementar R4. Como um quinto passo, os produtos sem atividade neurotóxica P1 e P2 são posteriormente dessorvidos dos sítios pentacoordenados e dos defeitos, representados pela reação elementar R5.

As reações globais de hidrólise H1 e H2, e as reações elementares R1, R2, R3, R4 e R5 estão representadas a seguir, em que P1, P2, P3 e P4 são respectivamente HOPO(CH₃)(OCH₃), HSCH₃, HOPO(CH₃)(SCH₃) e HOCH₃.



3.3 – SLABS DE MgO(001) PARA A ADSORÇÃO DAS MOLÉCULAS DE DMPT E DE ÁGUA

Os *slabs* de MgO(001) foram construídos pelo uso das condições de contorno periódicas (MAKOV, 1995). Nesta aproximação, a célula de MgO original é replicada nas três dimensões, com uma camada de vácuo previamente testada de aproximadamente 15,00 Å introduzida ao longo do eixo z (Figura 10). Esta camada de vácuo isola o topo da monocamada superficial em relação a base da replica do *slab* seguinte, que contém sempre três monocamadas de MgO na direção (001) (Figura 10). O parâmetro de rede foi fixado inicialmente no valor do *bulk* calculado em 4,23 Å.

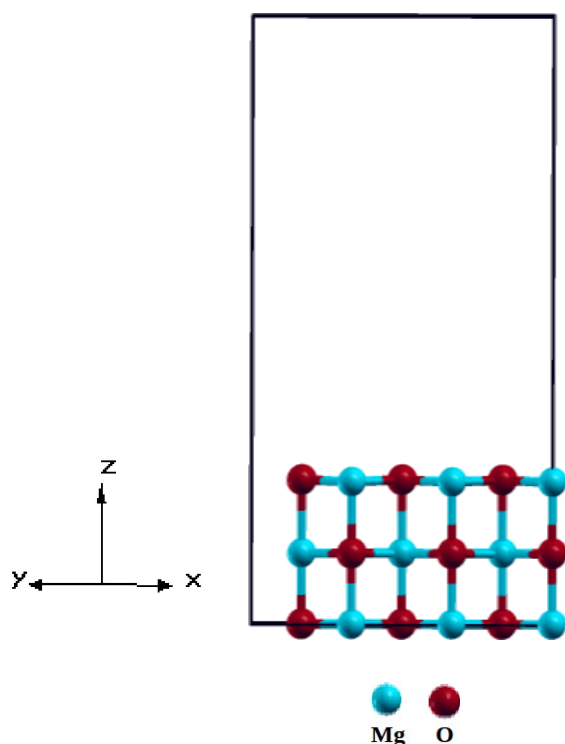


Figura 10 – *Slab* otimizado com três monocamadas de MgO e uma camada de vácuo de 15,00 Å previamente testada para gerar a superfície em (001).

Devido à simetria de translação presente no método de condições de contorno periódicas, devem ser utilizadas supercélulas para os *slabs* de MgO(001) para evitar interações entre as imagens translacionais. Essas supercélulas são capazes de manter a neutralidade do sistema, bem como as moléculas adsorvidas ou defeitos pontuais suficientemente distantes uns dos outros para evitar interações espúrias do sistema com as suas imagens vizinhas (MAKOV, 1995). Portanto, as interações dipolares entre as respectivas imagens podem ser negligenciadas. Na Tabela I estão listados todos os parâmetros de rede otimizados para cada supercélula utilizada neste trabalho.

Tabela I - Parâmetros de rede otimizados para cada supercélula do *slab* de MgO(001) utilizada neste trabalho. As distâncias são medidas em Å. Em todos os casos $c = 19,23 \text{ \AA}$ e $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$.

Parâmetros de Rede	Supercélulas		
	1	2	3
a	6,35	8,46	8,46
b	6,35	6,35	8,46

Com base no tamanho da supercélula, nos diferentes sítios e em cada processo estudado, cinco tipos de superfícies de MgO(001) foram construídas:

Tipo 1) Supercélula 1 com 9 átomos de Mg e de O na superfície de MgO(001) sem defeitos (Figura 11A): Utilizado na adsorção e na dissociação de moléculas de água, na migração dos íons H^+ e OH^- a partir dos mesmos isolados e, também, na migração do íon H^+ a partir do dímero de moléculas de água parcialmente dissociado.

Tipo 2) Supercélula 2 com 12 átomos de Mg e de O na superfície de MgO(001) sem defeitos (Figura 11B): Utilizado na adsorção e na dissociação da molécula do composto DMPT.

Tipo 3) Supercélula 3 com 16 átomos de Mg e de O na superfície de MgO(001) sem defeitos (Figura 11C): Utilizado na migração do íon OH^- a partir do dímero de moléculas de água parcialmente dissociado e, também, na migração dos íons H^+ e OH^- a partir do trímero de moléculas de água parcialmente dissociado.

Tipo 4) Supercélula 3 com 16 átomos de Mg e 15 de O na superfície de MgO(001) com uma vacância aniônica F_s^0 (Figura 11D): Utilizado na adsorção e na dissociação da molécula do composto DMPT.

Tipo 5) Supercélula 3 com 13 átomos de Mg, 16 de O e dois de Al na superfície de MgO(001) dopada com Al que gera uma vacância catiônica V_s^{2-} (Figura 11E): Utilizado na adsorção e na dissociação da molécula do composto DMPT e, também, na dissociação de uma molécula de água, bem como na migração do íon H^+ a partir dessa estrutura dissociada.

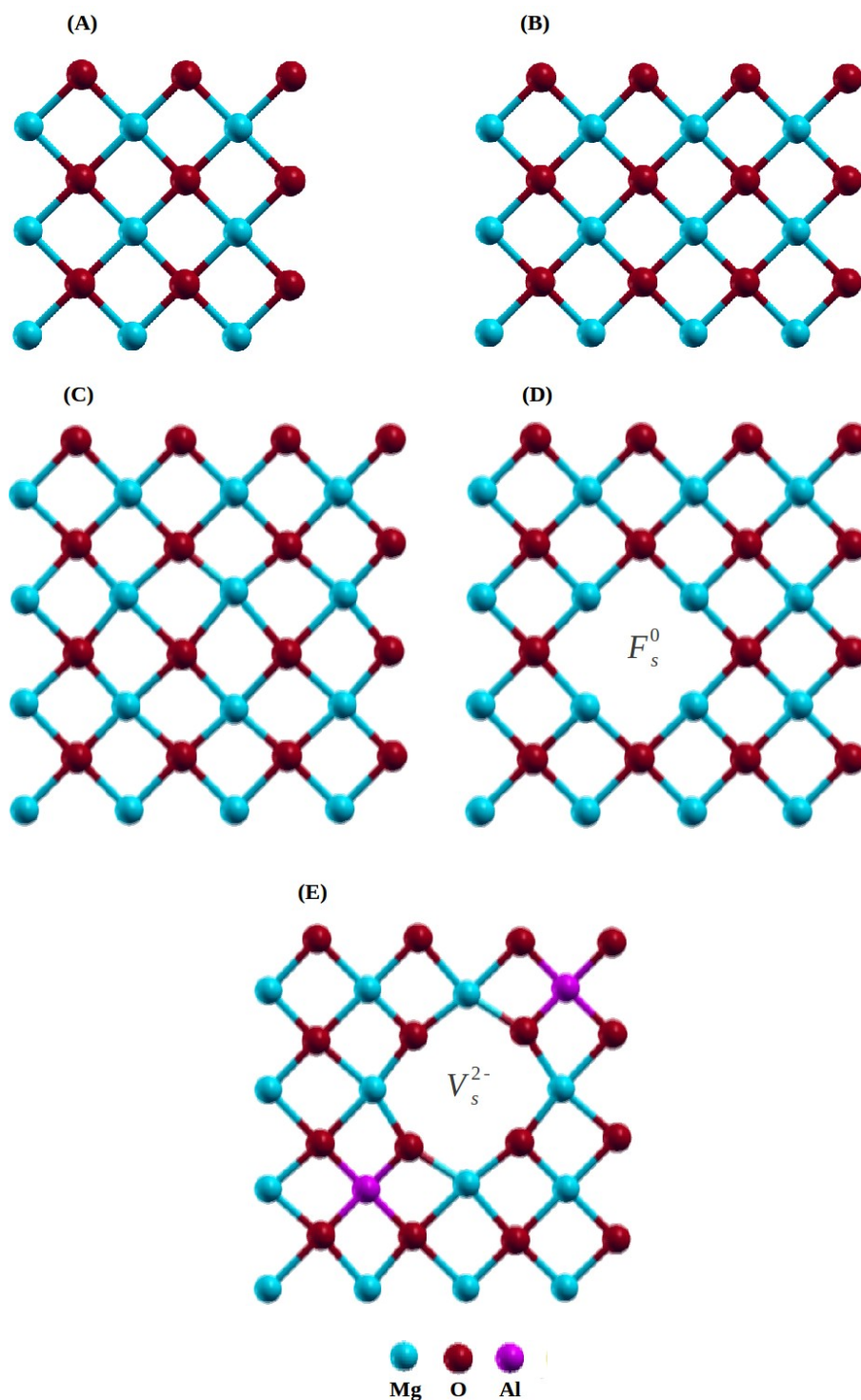


Figura 11 – Supercélulas dos modelos de superfícies de MgO(001): (A) terraço com 9 átomos de Mg e de O superficiais, (B) terraço com 12 átomos de Mg e de O superficiais, (C) terraço com 16 átomos de Mg e de O superficiais, (D) vacância aniônica (F_s^0), com 16 átomos de Mg e 15 de O superficiais, e (E) dopada com Al (V_{Al}) gerando uma vacância catiônica (V_s^{2-}), com 13 átomos de Mg, 16 de O e dois de Al superficiais.

Para o caso das moléculas livres foram estabelecidas as mesmas dimensões da supercélula utilizada na construção da superfície de MgO(001) em cada caso específico, de acordo com a Tabela II. Contudo, devido ao seu tamanho, somente para a molécula do composto VX foi utilizada uma supercélula maior do que as listadas anteriormente na Tabela I (Supercélula 4). As moléculas foram adsorvidas somente em um lado do *slab*.

Tabela II - Parâmetros de rede otimizados para cada supercélula utilizada para as moléculas de H₂O, VX, DMPT, P1, P2, P3 e P4. As distâncias são medidas em Å. Em todos os casos $c = 19,23 \text{ \AA}$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

Supercélulas	Parâmetros de Rede		Moléculas						
	<i>a</i>	<i>b</i>							
1	6,35	6,35	H ₂ O	-	-	-	-	-	-
2	8,46	6,35	-	-	DMPT	P1	P2	P3	P4
3	8,46	8,40	-	-	DMPT	P1	P2	-	-
4	12,69	10,58	-	VX	-	-	-	-	-

P1 = HOPO(CH₃)(OCH₃), P2 = HSCH₃, P3 = HOPO(CH₃)(SCH₃), P4 = HOCH₃

No caso da superfície de MgO(001), os parâmetros geométricos da monocamada superficial são afetados nos processos de adsorção molecular e, conseqüentemente, pode haver uma pequena reconstrução vertical. Esta reconstrução pode ser repetida em monocamadas inferiores, mas com amplitudes decrescentes (HENRICH, 1994) (como citado no item 1.2.2, pág.15). Desta forma, somente os átomos superficiais no modelo de *slab* do terraço de MgO(001) são permitidos relaxar completamente. Todos os outros átomos são mantidos em suas posições teóricas do *bulk*, que foi otimizado a partir de parâmetros experimentais. Assim, o parâmetro de rede para esses átomos foi fixado inicialmente no valor do *bulk* calculado em 4,23 Å.

Diferentemente dessa situação, os modelos com vacância aniônica e dopado com Al foram permitidos relaxar até a segunda monocamada, pois esta pode sofrer uma maior reconstrução devido ao defeito superficial. No caso das moléculas em fase gasosa, tanto o DMPT, VX, H₂O, HOPO(CH₃)(OCH₃), HSCH₃, HOPO(CH₃)(SCH₃) e HOCH₃ foram permitidos relaxar completamente no vácuo com o mesmo critério de força e energia ($1,0 \times 10^{-3} \text{ Ry/Bohr}$ e $1,0 \times 10^{-4} \text{ Ry}$, respectivamente).

Em particular no caso da superfície de MgO(001) dopada com Al, foi testado quatro tipos de modelos, nos quais os átomos de Al são posicionados em diferentes sítios com relação à borda da vacância de Mg (V_s^{2-}) gerada (Figuras 12A, B, C e D). A energia eletrônica da superfície do tipo 1 (Figura 12A) foi usada como referência e subtraída dos demais tipos. Portanto, a superfície mais estável foi a do tipo 4, com dois átomos de Al distantes e fora da borda da vacância de Mg (V_s^{2-}) (Figura 12D).

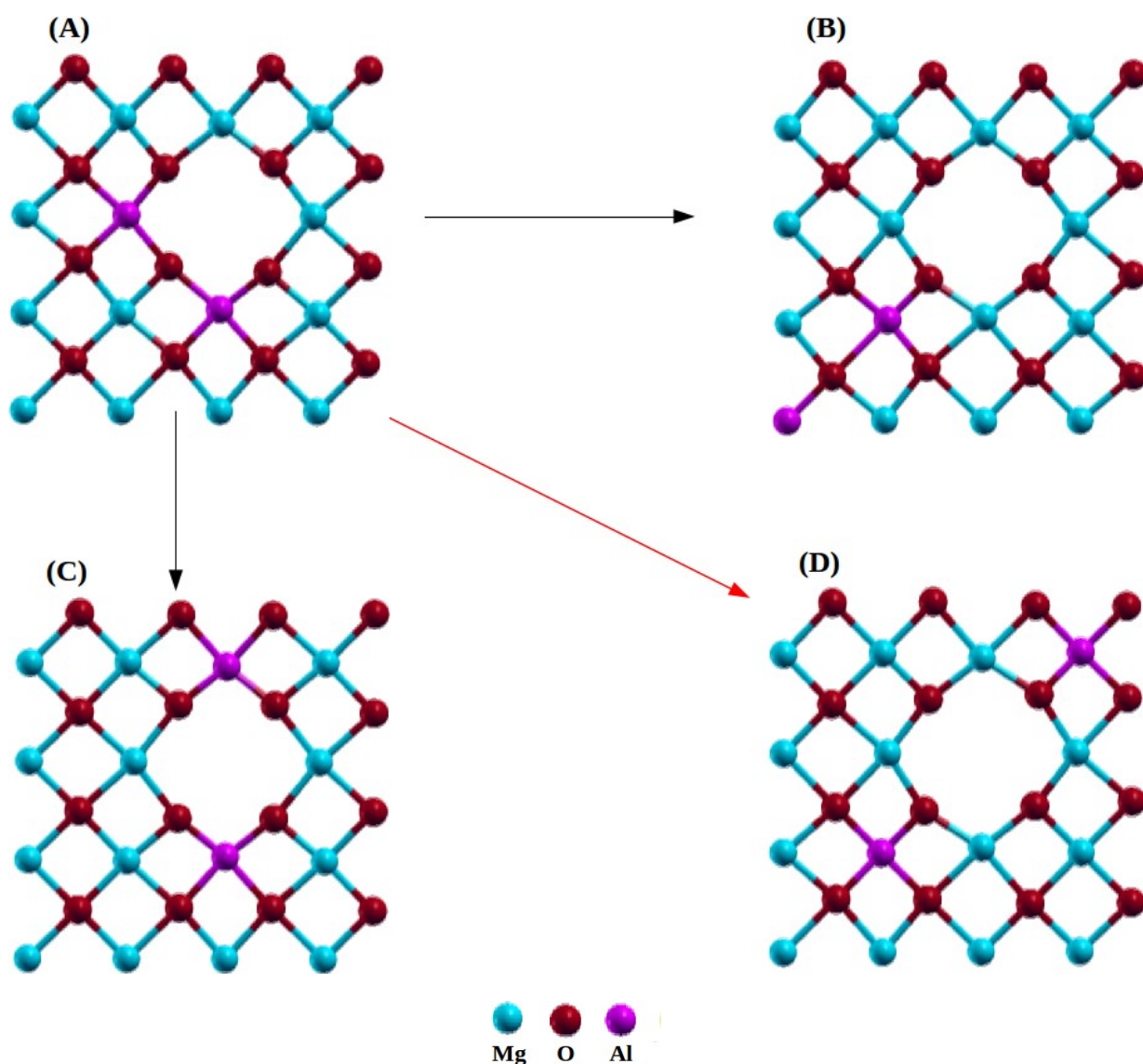


Figura 12 – Superfícies otimizadas de MgO(001) dopada com Al: (A) tipo 1: dois Al próximos e na borda da vacância de Mg, (B) tipo 2: dois Al próximos e fora da borda da vacância de Mg, (C) tipo 3: dois Al distantes e na borda da vacância de Mg, e (D) tipo 4: dois Al distantes e fora da borda da vacância de Mg.

A partir dos modelos de superfície de MgO(001) com vacância aniônica e dopada com Al, foi feita a análise de acidez e basicidade dos sítios gerados por esses defeitos pontuais em comparação com aqueles relacionados ao terraço de MgO(001) (Mg_5^{2+} e O_5^{2-}). Assim, foram selecionadas as principais posições estruturais das moléculas de DMPT e de água adsorvidas e dissociadas nesses tipos de sítios superficiais. Essas características ácido-base têm papel fundamental em processos de degradação de compostos organofosforados.

No caso da superfície com vacância de oxigênio, a análise da diferença de densidade de estados projetada (PDOS) sobre dois sítios básicos de Lewis de O_5^{2-} , um na borda (O1) e o outro fora (O2) da vacância F_s^0 , mostrou que ambos apresentam o mesmo grau de basicidade (Figura 13). Portanto, a vacância aniônica não afeta o caráter básico no terraço de MgO(001), mesmo que isso gere sítios ácidos de Lewis tetracoordenados e naturalmente mais fortes (Mg_4^{2+}).

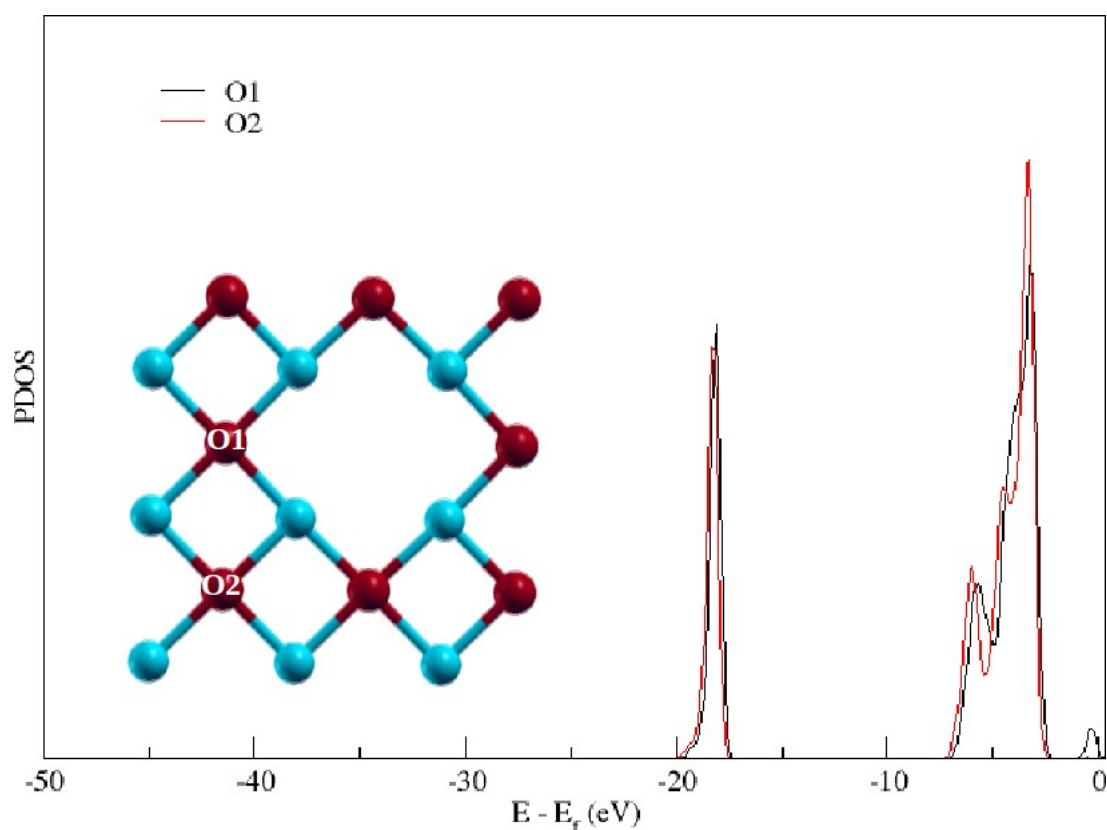


Figura 13 – Análise de PDOS sobre dois sítios básicos de Lewis de O_5^{2-} para a superfície de MgO(001) com vacância aniônica (F_s^0). Um sítio se localiza na borda (O1) e o outro fora (O2) do centro F_s^0 . As esferas azuis e vermelhas correspondem aos átomos de Mg e O, respectivamente.

Por outro lado, no caso da superfície com vacância de magnésio gerada pela dopagem com Al, a análise de PDOS sobre dois sítios ácidos de Lewis de Mg_5^{2+} , um na borda (Mg1) e o outro fora (Mg2) da vacância V_s^{2-} , bem como os dois Al, mostrou que não há diferença no grau de acidez deles (Figura 14). Portanto, a vacância catiônica e os sítios de Al^{3+} , mesmo que favoreçam sítios básicos de Lewis tetracoordenados mais fortes (O_4^{2-}), não afetam o caráter ácido no terraço de MgO(001).

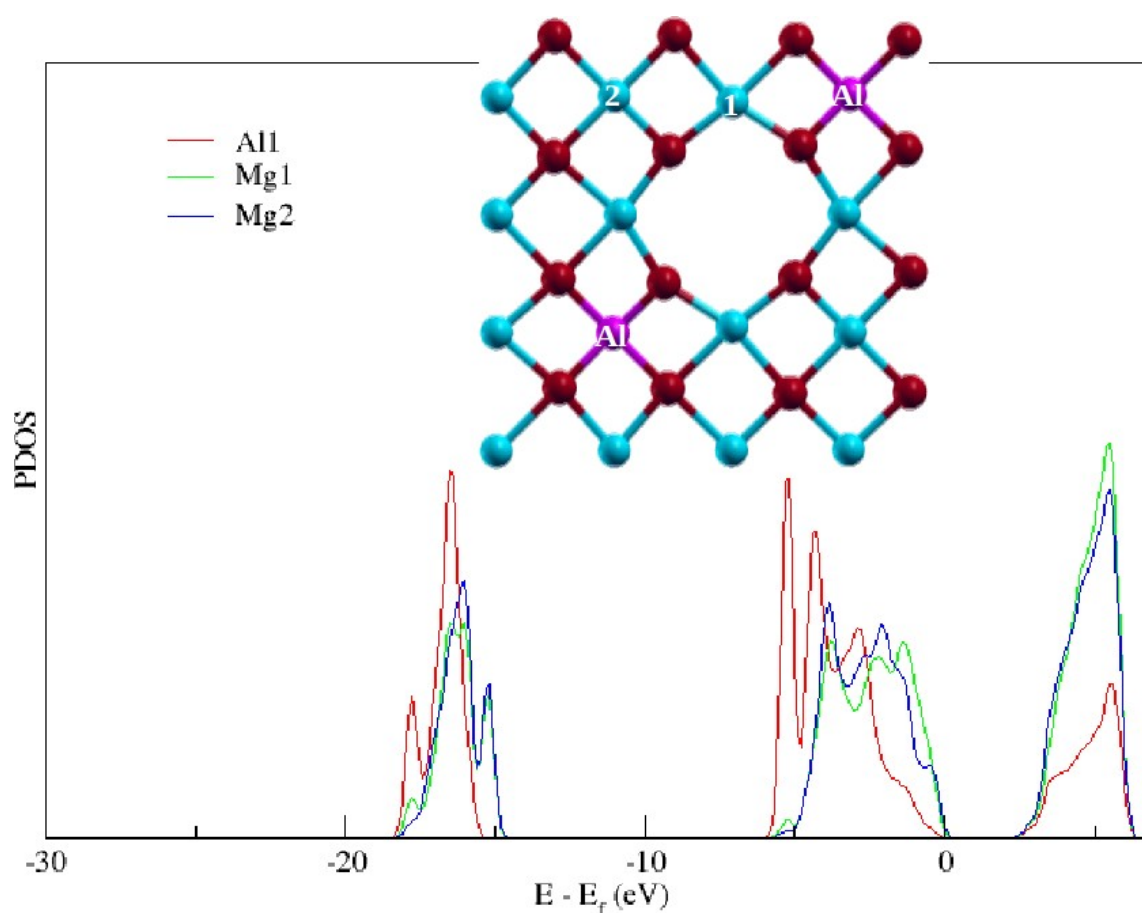


Figura 14 – Análise de PDOS sobre dois sítios ácidos de Lewis de Mg_5^{2+} para a superfície de MgO(001) com vacância catiônica (V_s^{2-}). Um sítio se localiza na borda (Mg1) e o outro fora (Mg2) do centro V_s^{2-} . Os dois Al também foram analisados. As esferas azuis, vermelhas e rosas correspondem aos átomos de Mg, O e Al, respectivamente.

4 – METODOLOGIA TEÓRICA

4.1 – NÍVEL DE TEORIA, MÉTODOS E PARÂMETROS DE CÁLCULO UTILIZADOS

A hidrólise de um composto tipo-VX (metilfosfonotioato de O,S-dimetila, DMPT) na superfície de MgO(001) foi investigado ao nível de teoria *ab initio* DFT (HOHENBERG, 1964), em conjunto com o funcional de troca e correlação do tipo GGA-PW91 (de Perdew e Wang 1991) (PERDEW, 1992) e condições de contorno periódicas (MAKOV, 1995).

Para o nível de teoria proposto, utilizamos o pacote QUANTUM ESPRESSO (SCANDOLO, 2005; GIANNOZZI, 2009), que é um software livre e distribuído sob a licença pública geral GNU GPL. Esse programa utiliza um conjunto de base de ondas planas e pseudopotenciais Vanderbilt ultrasuaves (VANDERBILT, 1990). Além disso, ele é capaz de calcular a energia do estado fundamental a partir dos orbitais de Kohn-Sham, forças atômicas em diferentes condições de estresse, otimização estrutural, estado de transição e fônons.

Com relação ao conjunto de ondas planas, as funções de onda e as densidades eletrônicas foram expandidas respectivamente com energias de corte de 30,0 e 120,0 Ry, previamente testadas para o modelo proposto. Especificamente, a densidade de carga eletrônica foi obtida a partir da função de onda calculada no ponto Γ (0;0;0) da primeira Zona de Brillouin. Os parâmetros geométricos, para todas as estruturas deste trabalho, foram encontrados pela minimização das forças e das energias nos átomos com critérios de convergências de $1,0 \times 10^{-3}$ Ry/Bohr e $1,0 \times 10^{-4}$ Ry, respectivamente. No caso do cálculo para o estado de transição, o pacote QUANTUM ESPRESSO conta com o método CI-NEB (HENKELMAN, 2002), que permite determinar o caminho de menor energia na superfície de potencial para a reação proposta.

4.2 – ABORDAGEM TEÓRICA

4.2.1 – Espaço real e recíproco

Os cristais reais são naturalmente finitos, mas, se forem grandes o suficiente, a vasta maioria dos pontos estará tão longe da superfície que não será afetada por sua existência. Desta forma, uma boa aproximação é representar o interior de um cristal como um sistema infinito. Esta prática é muito importante para a simulação computacional de sistemas cristalinos, que abrange o estudo de física do estado sólido, que, por sua vez, tem como base a cristalografia estrutural e a mecânica quântica.

A estrutura cristalina consiste de cópias idênticas da mesma unidade física (base), transladada por todos os vetores de uma rede de Bravais. Todos os pontos dessa malha são combinações lineares dos vetores primitivos $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ com os coeficientes integrais n_1, n_2, n_3 . Esses vetores não estão no mesmo plano e são fechados por adição e subtração dos vetores. A partir de qualquer ponto, não apenas o arranjo, mas também a orientação deve parecer igual. Assim, o conjunto de pontos $\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$ constitui uma rede de Bravais, que é definida como real ou direta. Existem 14 grupos espaciais distintos quando se relaxa a restrição para as operações de simetria pontuais e se considera o grupo de simetria completo da rede de Bravais. No entanto, não se entrará em detalhes sobre cada sistema cristalino. Mais adiante, será focado especificamente na rede do tipo cúbica de face centrada, que descreve sistemas tipo NaCl, como o óxido de magnésio utilizado neste trabalho.

A partir da rede de Bravais real, os cálculos de simulação computacional que utilizam ondas planas para expandir a função de onda eletrônica são realizados no espaço recíproco. A rede recíproca de uma rede de Bravais é a transformada de Fourier da função espacial da rede direta. A simetria translacional completa do espaço real é reduzida àquela de um potencial periódico para a rede recíproca. Para o conjunto de pontos da rede de Bravais trasladado por \vec{R} e uma onda plana

no formato $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = \cos(\vec{k}\cdot\vec{r}) + i \sin(\vec{k}\cdot\vec{r})$ com qualquer vetor de onda $\vec{k} = \left(\frac{2\pi n_x}{L}, \frac{2\pi n_y}{L}, \frac{2\pi n_z}{L} \right)$,

onde n_x, n_y, n_z são números inteiros e L é o lado de um cubo, somente para o conjunto de todos os vetores de onda \vec{K} da sua rede recíproca serão produzidas ondas planas com a mesma

periodicidade da rede de Bravais. Então:

$$e^{i\vec{K}\cdot(\vec{r}+\vec{R})}=e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} \quad (1)$$

$$e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}}=e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} \quad (2)$$

$$e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}}=1 \quad (3)$$

Desta forma, a rede recíproca é o conjunto de todos os vetores \vec{K} que satisfazem a equação (3) para todos os vetores de \vec{R} de uma rede de Bravais, em que para $e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}}$ ser unitário para todo \vec{R} , $\vec{K}\cdot\vec{R}$ deve ser 2π vezes um número inteiro para quaisquer escolhas dos números inteiros (ASCROFT, 1976).

Um algoritmo explícito para a construção da rede recíproca pode ser formado pelos três vetores primitivos $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ na forma:

$$\begin{aligned} \vec{b}_1 &= 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \\ \vec{b}_2 &= 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \\ \vec{b}_3 &= 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \end{aligned} \quad (4)$$

que satisfazem $\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi \delta_{ij}$, onde δ_{ij} é o símbolo do delta de Kronecker ($\delta_{ij}=0$ se $i \neq j$ e $\delta_{ij}=1$ se $i=j$). Assim, o vetor \vec{K} pode ser definido como uma combinação linear dos vetores \vec{b}_i com coeficientes integrais K_1, K_2, K_3 . Então:

$$\vec{K} = K_1 \vec{b}_1 + K_2 \vec{b}_2 + K_3 \vec{b}_3 \quad (5)$$

4.2.2 – Rede de Bravais cúbica de face centrada

Todas as estruturas cristalinas podem ser construídas a partir de uma rede, colocando um átomo, grupos de átomos, moléculas ou íons em cada ponto de rede. A rede cúbica de face centrada (FCC), como é o caso do MgO, possui pontos de rede nos vértices e nas faces de um cubo (Figura 15). Ela é estendida por três vetores primitivos $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ mutuamente perpendiculares e de igual comprimento, na forma:

$$\begin{aligned}\vec{a}_1 &= a/2(\vec{y} + \vec{z}) \\ \vec{a}_2 &= a/2(\vec{z} + \vec{x}) \\ \vec{a}_3 &= a/2(\vec{x} + \vec{y})\end{aligned}\quad (6)$$

Assim, os parâmetros de rede de uma rede FCC são os vetores de base $\vec{a}_1 = \vec{a}_2 = \vec{a}_3$ e os ângulos $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. O MgO possui o grupo espacial $Fm\bar{3}m$ e com parâmetro de rede experimental $a = 4,22 \text{ \AA}$.

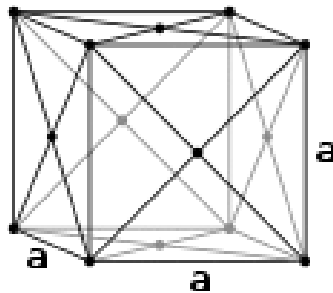


Figura 15 – Rede de Bravais cúbica de face centrada.

A rede de Bravais FCC de lado a tem como sua recíproca uma rede cúbica de corpo centrado com célula unitária convencional de lado $4\pi/a$. Dessa forma, a partir das equações (4), os vetores primitivos para essa rede no espaço recíproco são:

$$\begin{aligned}\vec{b}_1 &= \frac{4\pi}{a} \frac{1}{2} (\vec{y} + \vec{z} - \vec{x}) \\ \vec{b}_2 &= \frac{4\pi}{a} \frac{1}{2} (\vec{z} + \vec{x} - \vec{y}) \\ \vec{b}_3 &= \frac{4\pi}{a} \frac{1}{2} (\vec{x} + \vec{y} - \vec{z})\end{aligned} \quad (7)$$

Se v é o volume de uma célula primitiva na rede direta, então a célula primitiva da rede recíproca tem volume $(2\pi)^3/v$.

4.2.3 – Índice de Miller

Os índices de Miller de um plano de rede são as coordenadas do menor vetor da rede recíproca normal àquele plano, em relação a um conjunto especificado de vetores da rede recíproca primitiva. Assim, um plano com índices de Miller de números inteiros h, k, l , é normal ao vetor de rede recíproca $h\vec{b}_1+k\vec{b}_2+l\vec{b}_3$. Qualquer plano da rede em uma rede FCC é também um plano da rede na rede cúbica simples subjacente, portanto, a mesma indexação cúbica elementar pode ser empregada para especificar planos de rede. No entanto, os índices de Miller têm interpretação geométrica na rede direta, sendo inversamente proporcional às interseções do plano do cristal ao longo dos eixos do cristal. Os planos com índices de Miller (100), (010) e (001) são todos equivalentes em um cristal cúbico (Figura 16).

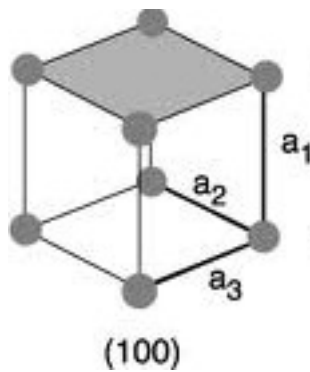


Figura 16 – Rede de Bravais cúbica com o índice de Miller (100).

4.2.4 – Célula unitária, célula primitiva de Wigner-Seitz e a primeira zona de Brillouin

A célula unitária é um volume de espaço que, quando transladado por todos os vetores em uma rede de Bravais preenche todo o espaço sem sobrepor-se a si mesmo ou deixar vazios. Uma célula unitária cristalográfica convencional do tipo FCC possui quatro pontos de rede nas formas:

$$\begin{aligned} & 0 \\ & a/2(\vec{x} + \vec{y}) \\ & a/2(\vec{y} + \vec{z}) \quad (8) \\ & a/2(\vec{z} + \vec{x}) \end{aligned}$$

pois há um ponto de rede no meio de cada face e nos vértices, e número de coordenação 12 de vizinhos mais próximos. Cada átomo em um ponto de rede do vértice é dividido em partes iguais entre os oito cubos adjacentes. Da mesma forma, cada átomo em um ponto de rede na face é dividido em duas partes iguais. Assim, cada célula unitária FCC terá 4 átomos, ou seja, $\frac{1}{8} \times 8$ (vértice) + $\frac{1}{2} \times 6$ (face) = 4.

No entanto, é mais conveniente em cálculos de simulação computacional, usar uma célula unitária primitiva menor do que célula unitária cristalográfica. Essa característica diminui o custo computacional e só é possível pela substituição da simetria pontual cristalográfica pela simetria translacional em cálculos de sistemas periódicos. Dessa forma, uma possível menor célula unitária primitiva para a escolha dos vetores primitivos da rede de Bravais FCC é um paralelepípedo oblíquo, que não tem a simetria cúbica completa da rede na qual está fixada. Ela tem um quarto do volume do cubo e muito menos simetria, mas por translação descreve perfeitamente o sistema (Figura 17).

Neste presente trabalho, foi utilizada uma célula unitária rotacionada de 45° no eixo z a partir dos vetores de rede para a célula unitária cristalográfica FCC do *bulk* de MgO, descrita no item 4.2.2, pág.38. Duas unidades de repetição, ou seja, dois átomos de Mg e de O, foram utilizadas para construir a célula unitária do *slab* com três monocamadas de MgO quando introduzida a camada de vácuo. Assim, com os parâmetros de rede para o *bulk* calculados em $a = b = c = 4,23 \text{ \AA}$,

os vetores $\left(\frac{a}{2} \times \frac{b}{2}\right) R45^\circ$ da célula unitária de MgO(001) são multiplicados por números inteiros para se obter os parâmetros de rede das supercélulas descritas no item 3.3, pág.28.

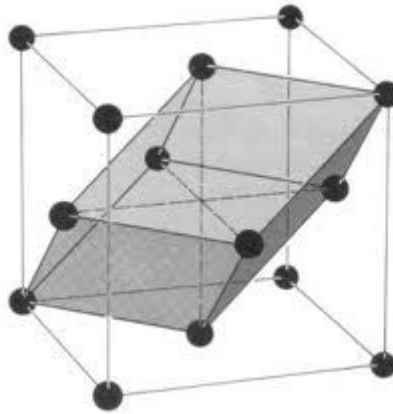


Figura 17 – Célula unitária cristalográfica e primitiva de menor simetria para a rede de Bravais cúbica de face centrada. A célula unitária cristalográfica e a de menor simetria são o cubo e o paralelepípedo oblíquo sombreado, respectivamente (ASHCROFT, 1976).

A célula unitária primitiva, que é transladada por todos os vetores de rede e preenche apenas o espaço r sem se sobrepor, denomina-se célula primitiva de Wigner-Seitz. Em torno de um ponto de rede, a célula primitiva de Wigner-Seitz é o conjunto de pontos discretos que não necessariamente formem uma rede de Bravais. Ela é o espaço mais próximo daquele ponto do que a qualquer outro ponto da rede e tem a simetria completa da rede de Bravais. A célula primitiva de Wigner-Seitz da rede recíproca é conhecida como primeira zona de Brillouin no espaço k , ou seja, o conjunto de todos os pontos que ficam mais próximos a $\vec{K}=0$ do que a qualquer outro ponto da rede recíproca (Figura 18).

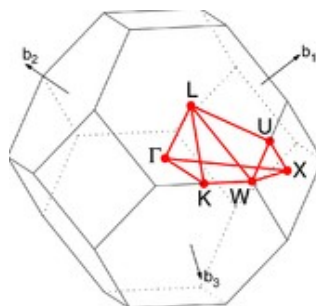


Figura 18 – Esquema da primeira zona de Brillouin para a rede de Bravais cúbica de face centrada (FCC) com a opção de caminho $\Gamma-X-W-K-\Gamma-L-U-W-L-K-W-X$.

4.2.5 – Condição de contorno periódica (de Born-Von Karman)

A condição de contorno periódica (de Born-von Karman) para a função de onda em um sistema tridimensional de lado L não influencia nas propriedades internas do sólido. Assim, temos:

$$\begin{aligned}\Psi(x, y, z+L) &= \Psi(x, y, z) \\ \Psi(x, y+L, z) &= \Psi(x, y, z) \\ \Psi(x+L, y, z) &= \Psi(x, y, z)\end{aligned}\quad (9)$$

Generalizando para qualquer volume proporcional a uma célula primitiva da rede de Bravais subjacente com $\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$, temos:

$$\Psi(\vec{r} + \vec{R}) = \Psi(\vec{r}) \quad (10)$$

O uso de condições de contorno periódicas é um método efetivo, mas podem surgir interações espúrias entre as imagens e que não correspondem ao comportamento verdadeiro do sólido macroscópico. Como regra geral, o tamanho da célula unitária para a simulação deve ter pelo menos o dobro do alcance da interação de mais longo alcance no sistema (MAKOV, 1995).

4.2.6 – Teorema de Bloch

A Hamiltoniana completa do sólido contém não apenas os potenciais monoelétrônicos que descrevem as interações dos elétrons com os núcleos atômicos compactos, mas também potenciais de par que descrevem as interações elétron-elétron. No entanto, pela aproximação do elétron independente, o potencial externo agindo nos elétrons é representado por um potencial efetivo monoelétrônico $U(\vec{r})$. Com relação a esse potencial efetivo monoelétrônico fraco $U(\vec{r})$ com a mesma periodicidade da rede de Bravais, temos:

$$U(\vec{r} + \vec{R}) = U(\vec{r}) \quad (11)$$

que é um potencial cristalino típico, para todo vetor \vec{R} da rede de Bravais. Assim, não relativisticamente, para a equação de Schrödinger independente do tempo para um único elétron independente, temos:

$$H\Psi = \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + U(\vec{r}) \right) \Psi = \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right) \Psi = E\Psi \quad (12)$$

Os elétrons independentes que satisfazem essa equação são conhecidos como elétrons de Bloch, e os mesmos seguem as propriedades descritas pelo Teorema de Bloch.

O Teorema de Bloch estabelece que os autoestados Ψ da Hamiltoniana monoelétrica podem assumir a forma de uma onda plana vezes uma função com a mesma periodicidade da rede de Bravais ($u_{n\vec{K}}(\vec{r})$) (ALCÁCER, 2009), ou seja:

$$\Psi_{n\vec{K}}(\vec{r}) = e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} u_{n\vec{K}}(\vec{r}) \quad (13)$$

onde $u_{n\vec{K}}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{n\vec{K}}(\vec{r})$ para todo \vec{R} da rede de Bravais. Aplicando o teorema de Bloch à condição de contorno para os vetores \vec{K} , encontramos que $\Psi(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}} \Psi(\vec{r})$, sendo $e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}} = 1$. Assim:

$$\Psi(\vec{r} + \vec{K}) = e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} u(\vec{r}) \quad (14)$$

n é conhecido como índice de bandas e ocorre porque devido ao volume finito fixo da célula primitiva do cristal, esperamos encontrar uma família infinita de soluções com autovalores discretamente espaçados para um dado \vec{k} . Já que o conjunto de todas as funções de onda e de níveis de energia para dois valores de \vec{k} que diferem por um vetor da rede recíproca deve ser idêntico, podemos atribuir os índices n aos níveis, de modo que, para um dado n , os autoestados e autovalores sejam funções periódicas de qualquer \vec{k} na rede recíproca ($\vec{k} + \vec{K}$). Desta forma:

$$\begin{aligned} \Psi_{n, \vec{k} + \vec{K}}(\vec{r}) &= \Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) \\ E_{n, \vec{k} + \vec{K}} &= E_{n\vec{k}} \end{aligned} \quad (15)$$

Isso leva a uma descrição dos níveis de energia monoelétrônicos em um potencial periódico em termos de uma família de funções contínuas $E_{n\vec{k}}$ (ou $E_n(\vec{k})$), cada uma delas com a mesma periodicidade da rede recíproca. As informações contidas nessas funções são chamadas de estrutura de banda do sólido. Para cada n , o conjunto de níveis eletrônicos especificado por $E_n(\vec{k})$ é chamado de banda de energia, com cada $E_n(\vec{k})$ periódico em \vec{k} e contínuo. Em um potencial periódico, \vec{k} é um número quântico característico da simetria translacional.

Uma vez que se pode expandir com um conjunto discreto de base de ondas planas qualquer função de onda que obedeça à condição de contorno de Born-von Karman, temos:

$$\begin{aligned} \Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) &= \sum_{\vec{K}} C_{\vec{k} - \vec{K}} e^{i(\vec{k} - \vec{K})\cdot\vec{r}} \\ \Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) &= e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \sum_{\vec{K}} C_{\vec{k} - \vec{K}} e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}} \end{aligned} \quad (16)$$

a função periódica pode ter o formato $u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} C_{\vec{k} - \vec{K}} e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}}$, onde $C_{\vec{k} - \vec{K}}$ é um coeficiente com o vetor de onda \vec{K} da rede recíproca escolhido de tal forma que \vec{k} fique na primeira zona de Brillouin ($\vec{k} - \vec{K}$).

4.2.7 – Amostragem de pontos \vec{K} e energia de corte

O teorema de Bloch troca o problema de calcular um número infinito de funções de onda eletrônicas por um número infinito de pontos \vec{k} . Contudo, como as funções de onda para pontos \vec{k} muito próximos são quase idênticas, é possível reduzir à um número finito de pontos \vec{k} , método conhecido como *amostragem de pontos* \vec{k} . Esta amostragem é utilizada para calcular o potencial eletrônico e, deste modo, determinar a energia total do sólido.

Por outro lado, o estado fundamental de N elétrons é construído pela ocupação de todos os níveis \vec{k} monoelétrônicos com energias $E_n(\vec{k}) = \hbar^2 k^2 / 2m$ menores que a energia do nível mais alto ocupado, a energia de Fermi E_f (PAYNE, 1992). Assim, o conjunto de base de ondas planas pode ser truncado para incluir somente ondas planas que tenham energia cinética menor ou igual a uma energia particular, conhecida como *energia de corte*. A introdução da energia de corte discretiza o conjunto de base de ondas planas, produzindo um conjunto de base finito.

4.2.8 – Teoria do funcional da densidade

A teoria do funcional da densidade é um dos muitos possíveis métodos de abordagem da mecânica quântica, aplicada principalmente aos cálculos teóricos em química e física. Pela mecânica quântica, toda informação que se pode ter de um sistema está contida na sua função de onda Ψ , que por integração $\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ gera os observáveis. A função de onda Ψ de N elétrons depende de $3N$ coordenadas (x, y, z de cada elétron). Por outro lado, a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ independente do número de elétron envolvidos, e depende apenas das três coordenadas x, y, z (PARR, 1989). Trabalhar com a densidade eletrônica de partícula $\rho(\vec{r})$ como funcional para a energia diminui o número de coordenadas de integração e reduz o custo computacional, que é o foco da DFT que será abordada nesse item. Assim, a informação sobre o sistema é então transferida da função de onda para a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ (PARR, 1989; CAPELLE, 2002).

$$\rho(\vec{r}) = N \int d^3 r_2 d^3 r_3 \dots d^3 r_N \Psi^*(\vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) \Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) \quad (17)$$

onde $N = \int d^3 r \rho(\vec{r})$. A função de onda Ψ pode ser escrita como uma função do número de N partículas e como um funcional de $\rho(\vec{r})$ (PARR, 1989; FIOLEAIS, 2003):

$$\Psi = \Psi[\rho](\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (18)$$

O nome “funcional” está relacionado a qualquer função cujo domínio é um espaço vetorial e a imagem é um corpo de escalares. No caso da DFT, a energia depende da densidade, que por sua vez depende de variáveis, ou seja, $E[\rho(\vec{r})]$. No caso dos métodos baseados em função de onda, a energia também é um funcional, pois esta depende da função de onda $E[\Psi(\vec{r})]$.

Um bom ponto de partida para descrever a DFT é a partir da aproximação de Born-Oppenheimer (ou adiabática), em que os graus de liberdade nucleares aparecem somente na forma do potencial externo $U(\vec{r})$ agindo nos elétrons, de modo que a função de onda só depende das coordenadas eletrônicas para o caso do elétron independente (BORN, 1927). Assim, o núcleo pode ser tratado adiabaticamente e se separam as coordenadas eletrônicas das nucleares. Contudo, para a equação de Schrödinger aplicada para o problema de muitos corpos com uma função de onda antissimétrica, temos que contemplar a energia potencial entre os elétrons. Assim, a equação (12) se torna:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \left[\sum_i^N \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U(\vec{r}_i) \right) + \sum_{i < j} v(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \right] \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = E \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (19)$$

onde \vec{r}_i e \vec{r}_j são vetores das coordenadas eletrônicas e $v(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ é a energia potencial da interação entre os elétrons. No caso de sistemas Coulombianos, o operador da energia potencial entre os elétrons v tem a forma:

$$\hat{V} = \sum_{i < j} v(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \sum_{i < j} \frac{q^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (20)$$

onde q é a carga eletrônica. Da mesma forma, para esse tipo de sistemas, os operadores energia cinética dos elétrons \hat{T} e energia potencial elétron-núcleo \hat{U} têm, respectivamente, as formas:

$$\hat{T} = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 \quad (21)$$

$$\hat{U} = \sum_i U(\vec{r}_i) = \sum_{ik} Q_k \frac{q}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} \quad (22)$$

onde Q e \vec{R} são a carga e o vetor da coordenada nuclear para todos os k núcleos do sistema, respectivamente. Portanto, pela DFT, sistemas Coulombianos não relativísticos diferem somente pelo potencial $U(\vec{r})$ deles e fornece uma prescrição pelos operadores \hat{T} e \hat{V} . Em linhas gerais, uma vez que se conhece $\rho(\vec{r})$ se obtém a função de onda, o potencial e, conseqüentemente, todos os outros observáveis.

A essência do teorema de Hohenberg-Kohn estabelece que a partir densidade do estado fundamental não-degenerado $\rho_0(\vec{r})$, pode-se calcular a função de onda do estado fundamental $\Psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ e vice-versa (HOHENBERG, 1964). Assim:

$$\Psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \Psi[\rho_0(\vec{r})] \quad (23)$$

Também pelo teorema de Hohenberg-Kohn, o funcional da energia é variacional, ou seja, para uma densidade qualquer $\rho(\vec{r})$, a energia do estado fundamental E_0 é um limitante inferior para a energia do funcional $E[\rho(\vec{r})]$ e essas quantidades só serão iguais quando $\rho(\vec{r})$ for igual à densidade correta do estado fundamental. Assim, a função de onda Ψ_0 não reproduz somente a densidade $\rho_0(\vec{r})$, mas também minimiza a energia. Portanto:

$$E_U[\rho_0] = \min_{\Psi \rightarrow \rho_0} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \Psi \rangle \quad (24)$$

onde $E_U[\rho_0]$ é a energia para uma densidade do estado fundamental e no potencial $U(\vec{r})$. A equação (24) é conhecida como o primeiro teorema de Hohenberg-Kohn. Para qualquer ρ diferente do estado fundamental, a energia $E_U[\rho]$ é:

$$E_U[\rho] = \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \Psi \rangle \quad (25)$$

Ainda de acordo com o princípio variacional, a energia obtida com uma densidade arbitrária é sempre maior ou igual a energia obtida com a densidade no estado fundamental $E_U[\rho] \geq E_U[\rho_0]$. Esta relação, por sua vez, é conhecida como o segundo teorema de Hohenberg-

Kohn. Portanto, $E_U[\rho]$ é minimizado por ρ_0 $\left(\frac{\delta E_U[\rho]}{\delta \rho_0} = 0 \right)$ e, conseqüentemente, essa relação se torna $E_U[\rho] = E_U[\rho_0]$. Assim, a partir da equação (25), o funcional da energia total é:

$$E_U[\rho] = \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle + \int d^3 r \rho(\vec{r}) U(\vec{r}) \quad (26)$$

que consiste em determinar Ψ_0 resolvendo a equação de Schrödinger, sem especificar $\rho(\vec{r})$, onde $T[\rho]$ e $V[\rho]$ são funcionais universais, e temos que:

$$E_U[\rho] = F[\rho] + U[\rho] \quad (27)$$

$$F[\rho] = T[\rho] + V[\rho] \quad (28)$$

$$U[\rho] = \int d^3r \rho(\vec{r}) U(\vec{r}) \quad (29)$$

Por outro lado, quando $U(\vec{r})$ não é mantido fixo, o funcional $U[\rho]$ se torna universal. Assim, qualquer Ψ (até mesmo o Ψ_0) determina o potencial $U[\rho]$ mais uma constante aditiva, que é o correspondente autovalor de energia. Dessa forma, para o estado fundamental, a equação (24) pode ser reescrita como:

$$E[\rho_0] = \min_{\Psi \rightarrow \rho_0} \langle \Psi[\rho_0] | \hat{T} + \hat{U}[\rho_0] + \hat{V} | \Psi[\rho_0] \rangle \quad (30)$$

Pela aproximação de Thomas-Fermi, a energia potencial de interação entre os elétrons ($V[\rho]$) de densidade de carga $\rho(\vec{r})$ é substituída pela energia de Hartree ($V_H[\rho]$). Assim:

$$V[\rho] \approx V_H[\rho] = \frac{q^2}{2} \int d^3r_i \int d^3r_j \frac{\rho(\vec{r}_i)\rho(\vec{r}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (31)$$

No entanto, a equação (31) não possui as flutuações e a correção de auto-interação para sistemas Coulombianos. Assim, temos que $V[\rho]$ real é:

$$V[\rho] = \frac{q^2}{2} \int d^3r_i \int d^3r_j \frac{\rho(\vec{r}_i)\rho(\vec{r}_j) - \rho(\vec{r}_i)\delta(\vec{r}_i - \vec{r}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (32)$$

Por outro lado, o funcional da energia cinética entre os elétrons $T[\rho]$ é decomposto em duas partes. Uma parte representa a energia cinética de partículas não interagentes $T_s[\rho]$ expressa em termos dos orbitais de Kohn-Sham de uma única partícula de um determinante de Slater ($\Phi_i^{KS}(\vec{r})$), porque $T_s[\rho]$ não é conhecido exatamente como um funcional de $\rho(\vec{r})$ (KOHN, 1965; KOHN, 1999). O determinante de Slater satisfaz a propriedade de antissimetria dos elétrons pelo princípio da exclusão de Pauli. Já a outra parte, representa a energia cinética de partículas interagentes $T_c[\rho]$. Assim:

$$T[\rho] = T_s[\rho] + T_c[\rho] \quad (33)$$

$$T_s[\rho] = T_s[(\Phi_i^{KS}[\rho])] = \langle \Phi^{KS}[\rho] | \hat{T} | \Phi^{KS}[\rho] \rangle = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i^N \int d^3r \Phi_i^{*KS}(\vec{r}) \nabla^2 \Phi_i^{KS}(\vec{r}) \quad (34)$$

onde os subscritos s e c significam “uma única partícula” e “correlação”, respectivamente.

Todos os efeitos de troca (devido a indistinguibilidade das partículas) e correlação (devido aos eventos não independentes) podem ser englobados em um único funcional de energia

$E_{xc}[\rho] = E_x + E_c$, onde os subscritos x e c significam “troca” e “correlação”, respectivamente.

E_x é conhecido como termo de Fock e E_c contém o termo T_c . Dessa forma, a partir da equação (27), o funcional exato pode ser escrito como:

$$E[\rho] = T_s[(\Phi_i^{KS}[\rho])] + V_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + U[\rho] \quad (35)$$

onde a energia E_{xc} contém $V - V_H$, que é o termo com as flutuações e a correção de auto-interação para V_H . Portanto, mesmo que o formalismo apresentado para a teoria do funcional da densidade seja exato, para o funcional $E_{xc}[\rho]$ que contém todos os aspectos do problema de muitos corpos não é conhecida uma expressão analítica. A aproximação do potencial de troca e correlação utilizada neste trabalho pode ser vista no item 4.2.9, pág.53.

O uso de um único determinante de Slater para representar as funções de onda exatas não leva em consideração a correlação entre os elétrons de spins opostos. Portanto, a energia de correlação E_c é definida como a diferença entre a energia total do estado fundamental, da correta função de onda de muitos corpos, e a energia obtida a partir de um único determinante de Slater com o produto de orbitais de Kohn-Sham de uma única partícula. Nesse sentido, como os efeitos de correlação não podem aumentar a energia total, temos que $E_c[\rho] \leq 0$. A componente de troca

E_x também diminui a energia total devido a repulsão dos elétrons de mesmo spin. Assim, $E_{xc}[\rho] \leq 0$ porque $E_c[\rho] \leq 0$ e $E_x[\rho] \leq 0$. Consequentemente, o funcional $E_{xc}[\rho]$ é tipicamente muito menor do que $T_s[\rho]$, $V_H[\rho]$ e $U[\rho]$.

A equação (35) pode ser derivada pelo princípio variacional e a condição de minimização é:

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{\delta T_s[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta V_H[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta U[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \\ &= \frac{\delta T_s[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) + v(\vec{r}) \end{aligned} \quad (36)$$

onde $v_H(\vec{r})$, $v_{xc}(\vec{r})$ e $v(\vec{r})$ são os potenciais de Hartree, de troca e correlação e externo, respectivamente. Estes potenciais, por sua vez, podem ser escritos na forma:

$$v_{ef}^{KS}(\vec{r}) = v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) + v(\vec{r}) \quad (37)$$

Portanto, pode-se calcular a energia eletrônica de um sistema interagente (de muitos corpos) em um potencial efetivo $v_{ef}^{KS}(\vec{r})$ pela equação de Khon-Sham:

$$\left(\frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + \hat{V}_{ef}^{KS}(\vec{r}) \right) \Phi_i^{KS}(\vec{r}) = \varepsilon_i \Phi_i^{KS}(\vec{r}) \quad (38)$$

onde $\left(\frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + \hat{V}_{ef}^{KS}(\vec{r}) \right)$ é o hamiltoniano de Khon-Sham. A equação (38), por sua vez, tem o formato da equação de Schrödinger para partículas independentes. Assim, esta equação produz orbitais que reproduzem a densidade $\rho_{ef}(\vec{r})$ do sistema original:

$$\rho(\vec{r}) = \rho_{ef}(\vec{r}) = \sum_i^N f_i |\Phi_i^{KS}(\vec{r})|^2 \quad (39)$$

onde f_i é a ocupação do orbital i de acordo com a distribuição de Fermi-Dirac, com $f_i = 1$ para $i < N$; $f_i = 0$ para $i > N$; e $0 \leq f_i \leq 1$ para $i = N$. Portanto, as funções Φ^{KS} são autofunções do hamiltoniano de Khon-Sham com energia ε_i . Com os orbitais de Kohn-Sham é possível encontrar a densidade pela equação (39).

A equação de Khon-Sham é expandida em um conjunto de funções base de ondas planas, como visto no item 4.2.6, pág.44. As soluções geradas pela aproximação do conjunto de funções base são geradas em um processo conhecido por campo auto-consistente (SCF), ou seja, parte-se de uma densidade inicial e depois de ser diagonalizada para a obtenção dos autovalores e autovetores, se obtém uma nova densidade eletrônica. Esse processo continua até que a convergência do cálculo seja alcançada. Para isso, se utiliza uma amostragem de pontos \vec{K} e energia de corte de acordo com o item 4.2.7, pág.46.

4.2.9 – Potencial de troca e correlação

Na Teoria do Funcional da Densidade existem muitas aproximações para o termo de potencial de troca e correlação $v_{xc}[\rho(\vec{r})]$. A mais simples é a aproximação da densidade local (LDA). Nela, se admite que a densidade varia lentamente nas proximidades de \vec{r} , de modo que um gás de elétrons não homogêneo possa ser tratado como localmente homogêneo (PERDEW, 1981). No entanto, em sistemas onde os elétrons interagem via interação de Coulomb e a densidade eletrônica é altamente não homogênea, pois os elétrons são expostos à espacialmente variados campos elétricos produzidos pelo núcleo, a aproximação LDA pode falhar (CAPELLE, 2006).

Na tentativa de descrever melhor sistemas não homogêneos reais, foram incorporados os efeitos da não homogeneidade no funcional da energia de troca e correlação, que é a base da aproximação do gradiente generalizado (GGA) utilizada neste trabalho. A partir de uma expansão de segunda ordem do gradiente de densidade para a troca e correlação em um sistema no qual a densidade eletrônica não é uniforme, mas que varia muito lentamente (PERDEW, 1996), a energia do funcional de troca e correlação do tipo GGA é dado por:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int d^3r f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) \quad (40)$$

onde o funcional depende de $\rho(\vec{r})$ e do gradiente $\nabla\rho(\vec{r})$. Diferentes tipos de funcionais GGA diferem na escolha da função $f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}))$, que podem possuir ajustes experimentais (semi-empíricos) ou empregar expressões para a mesma função obtidas com métodos teóricos (*ab initio* ou de primeiros princípios). Os funcionais GGA fornecem maior precisão nos resultados para todos os principais tipos de ligações químicas. Contudo, assim como a LDA, a GGA falha na descrição das interações de van de Waals.

Baseado em um recente trabalho com a adsorção da molécula de CH₄ na superfície de MgO(001), em que as interações de van der Waals contribuem apenas com 0,7 kJ/mol na energia de ligação total do sistema (TOSONI, 2010), não foram incluídos os efeitos de dispersão de longo alcance em nossos cálculos. Essas interações devem ser relevantes apenas quando os sistemas forem fracamente ligados, como no grafite e em cristais moleculares. Neste trabalho, foi utilizada a aproximação GGA do tipo PW91 proposta por Perdew e Wang (PERDEW, 1992) para a função $f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}))$.

4.2.10 – Aproximação do pseudopotencial

A aproximação do pseudopotencial é uma importante ferramenta no estudo de propriedades de átomos e suas moléculas. Nessa aproximação, somente os elétrons de valência são tratados explicitamente porque a maioria das propriedades químicas e físicas, importantes em moléculas e materiais, é determinada pela valência. Os elétrons da camada interna atuam simplesmente como um campo médio para os elétrons de valência e as funções de onda que representam os elétrons de caroço praticamente não se alteram, independente do ambiente químico no qual o átomo se encontra.

Para expandir os orbitais de caroço extremamente localizados (mais internos) de um átomo, é necessário um grande número de funções base de ondas planas. Uma boa aproximação é substituir o potencial iônico dos elétrons de caroço por um pseudopotencial fixo e utilizar as ondas planas apenas na descrição dos elétrons de valência, que por sua vez, simplifica o cálculo de estrutura eletrônica (PAYNE, 1992). Contudo, os estados de valência têm rápidas oscilações no caroço devido ao potencial fortemente atrativo nessa região. Dessa forma, é necessário utilizar muitas funções base de ondas planas para descrever os estados de valência na região do caroço. Então, a ideia é substituir os estados de valência por outros que tenham um caráter mais suave na região do caroço. Os principais métodos de pseudopotenciais sempre procuram reproduzir os resultados *ab-initio* de todos os elétrons.

A partir de um processo *ab-initio*, os pseudopotenciais foram obtidos pela primeira vez por Phillips-Kleinman (PHILLIPS, 1959) com uma metodologia baseada no método OPW (HERING, 1940). Este método se baseia na combinação de pseudofunções de onda de valência (ϕ_v) com funções de onda de caroço (Ψ_c) sujeita à condição que cada função base seja ortogonal ao estado de caroço:

$$\Psi_v = \phi_v + \sum_c a_c \Psi_c \quad (41)$$

$$\langle \Psi_c | \Psi_v \rangle = 0 \quad (42)$$

A partir da metodologia inicial de Phillips-Kleinman, Hamann, Schluter e Chiang (HSC) (HAMANN, 1979) desenvolveram os pseudopotenciais de norma conservada a partir da solução da equação de Kohn-Sham para todos os elétrons. As propostas de norma conservada exigem que a

diferença entre a densidade de carga da função de onda atômica de todos os elétrons e a pseudofunção de onda atômica seja nula. A conservação da norma tem algumas propriedades básicas. Os autovalores reais de valência e pseudoautovalores concordam para uma determinada configuração eletrônica, a função de onda real e a pseudofunção de onda concordam a partir de um raio de corte r_c , as integrais da densidade de carga e da pseudodensidade de carga concordam entre si para $r < r_c$, e em cada estado de valência a derivada em relação à derivada logarítmica da função real e da pseudofunção de onda concordam para $r > r_c$.

Com base na mesma metodologia de pseudopotenciais adotada por HSC, Vanderbilt (VANDERBILT, 1990) optou por remover a condição de norma conservada. Dessa forma, torna-se possível escolher um maior raio de corte r_c independentemente do máximo da função de onda (Figura 19). Por utilizarem um conjunto bem menor de ondas planas, os cálculos com as pseudofunções geradas pelo método de Vanderbilt são muito mais suaves (ultrasuaves) e apresentam boa transferibilidade. Neste trabalho, foram utilizados os pseudopotenciais ultrasuaves de Vanderbilt.

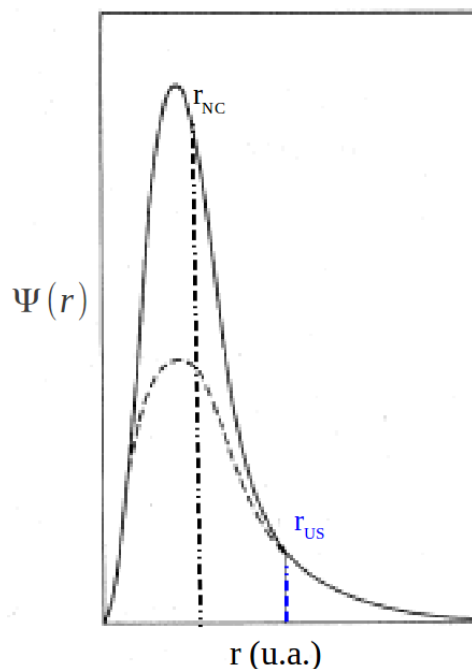


Figura 19 – Ilustração das pseudofunções de onda de norma conservada de raio r_{NC} proposta por HSC e ultrasuave de raio r_{US} proposta por Vanderbilt. Figura adaptada de PAYNE *et al.* (PAYNE, 1992).

4.3 – OBTENÇÃO DE PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

4.3.1 – Diferença de densidade de carga eletrônica

A densidade de carga ou distribuição de densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ é uma propriedade classificada como local, ou seja, é definida para cada ponto no espaço e determinada pelo vetor \vec{r} .

A densidade de carga eletrônica está relacionada com a função de onda por:

$$\rho(\vec{r}) = e^2 \sum_{n\vec{k}} |\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})|^2 \quad (43)$$

onde e é a carga do elétron ($e = 1,6021733 \times 10^{-19}$ Coulombs), $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$ é a função de onda da n -ésima banda.

A partir da análise de diferença de densidade de carga eletrônica, pode-se determinar, por exemplo, o tipo de interação molécula-superfície e molécula-molécula. O critério adotado para classificar esses tipos de interações é visual e qualitativo. Portanto, quando ocorre uma grande concentração de densidade de carga eletrônica, concluímos que há transferência de carga devido à uma forte interação química. Por outro lado, se não ocorre uma modificação na diferença de densidade de carga, se considera que a interação é uma fraca interação física. Especificamente, obtivemos a diferença de densidade de carga eletrônica no caso do estudo da adsorção e dissociação de moléculas de água na superfície de MgO(001).

Os estudos de diferença de densidade de carga eletrônica para a adsorção de uma molécula de água e, também, para a quimissorção dissociativa parcial do dímero e do trímero de H₂O na superfície de MgO(001), foram feitos de acordo com as equações (44), (45) e (46), respectivamente.

$$\Delta \rho_{1H_2O} = \rho[MgO(001):H_2O] - \rho[H_2O] - \rho[MgO(001)] \quad (44)$$

onde $\rho[MgO(001):H_2O]$, $\rho[H_2O]$, e $\rho[MgO(001)]$ são respectivamente as densidades de carga dos sistemas H₂O + MgO, H₂O livre e a superfície de MgO(001) isolada, sempre com a mesma geometria otimizada em $\rho[MgO(001):H_2O]$.

$$\Delta\rho 2H_2O = \rho[MgO(001):H^+OH^-H_2O] - \rho[H_2O] - \rho[MgO(001)H^+OH^-] \quad (45)$$

onde $\rho[MgO(001):H^+OH^-H_2O]$ é a densidade de carga de H^+ , HO^- e H_2O suportados na superfície, a densidade $\rho[MgO(001)H^+OH^-]$ foi calculada sem a molécula de água, com H^+ , HO^- e $MgO(001)$ na mesma geometria otimizada para $\rho[MgO(001):H^+OH^-H_2O]$. Similarmente, foi feito o mesmo procedimento para a densidade da molécula de água $\rho[H_2O]$.

$$\Delta\rho 3H_2O = \rho[MgO(001):H^+OH^-2H_2O] - \rho[2H_2O] - \rho[MgO(001)H^+OH^-] \quad (46)$$

onde $\rho[MgO(001):H^+OH^-2H_2O]$ é a densidade de carga de H^+ , HO^- e $2H_2O$ suportados na superfície, a densidade $\rho[MgO(001)H^+OH^-]$ foi calculada sem as duas moléculas de água co-adsorvidas, com H^+ , HO^- e $MgO(001)$ na mesma geometria otimizada para $\rho[MgO(001):H^+OH^-2H_2O]$. Similarmente, foi feito o mesmo procedimento para a densidade das moléculas de água $\rho[2H_2O]$.

As diferenças de densidade eletrônica $\Delta\rho 1H_2O$, $\Delta\rho 2H_2O$ e $\Delta\rho 3H_2O$ foram calculadas para um conjunto de pontos \vec{r} regularmente espaçados no espaço tridimensional da célula unitária. Todos os pontos onde $\rho(\vec{r}) \geq 0,003$ elétrons/bohr³ foram marcados com a cor vermelha e os pontos em que $\rho(\vec{r}) \leq -0,003$ elétrons/bohr³ foram marcados na cor azul. Portanto, pôde-se avaliar as modificações sofridas pela densidade eletrônica relacionadas ao processo de adsorção de uma molécula de água, bem com a quimissorção dissociativa parcial do dímero e do trímero de H_2O na superfície de $MgO(001)$.

4.3.2 – Caminho e barreiras de reação

Os cálculos de caminho de reação foram feitos para se obter as barreiras de energia eletrônica envolvidas nos processos de dissociação do composto DMPT e de moléculas de água na superfície de MgO(001). Em uma reação química, o rearranjo dos átomos segue uma trajetória na superfície de energia potencial no sentido do reagente ao produto. O conhecimento do ponto de energia mais alta ao longo do caminho de reação (ponto de sela) nos permite obter o estado de transição, que é igual à energia de ativação para a formação dos produtos a partir do reagente.

O caminho de menor energia (MEP) é encontrado pela construção de um conjunto de imagens do sistema entre os estados inicial e final (produto e reagente), passando de um mínimo para outro e superando o ponto de sela (HENKELMAN, 2000). Cada ponto \vec{R} ao longo do MEP corresponde a uma configuração nuclear de todos os átomos do sistema, em que as distâncias relativas entre estes pontos definem a coordenada de reação. Vários métodos computacionais são desenvolvidos para calcular o MEP e os estados de transição em reações que envolvem sólidos. Nesta abordagem, podemos citar os métodos NEB e CI-NEB, presentes no pacote QUANTUM ESPRESSO e utilizados em cálculos baseados na DFT com ondas planas e pseudopotenciais.

No método NEB, cria-se uma sequência de réplicas (ou imagens) e cada uma delas é conectada as suas vizinhas por uma mola “virtual”, de constante k (HENKELMAN, 2002). Com isso, pode-se formar uma representação discreta das imagens do caminho de reação, a partir da configuração do reagente (\mathbf{R}) até a configuração do produto (\mathbf{P}). A representação do MEP criada pelas imagens e as molas “imita” uma fita elástica. Inicialmente, as imagens são geradas ao longo de uma reta por interpolação linear da forma:

$$R_i = R_0 + \frac{i}{N}(R_N - R_0) \quad (47)$$

Dessa maneira, entre \mathbf{R} e \mathbf{P} é formado um caminho com $N+1$ pontos, geralmente criado com a variação de 3 à 20 imagens. Estas imagens podem ser denominadas por $R_0, R_1, R_2, \dots, R_N$, onde R_i define as coordenadas da imagem i , $R_0 = \mathbf{R}$ e $R_N = \mathbf{P}$. Posteriormente, um algoritmo de otimização é então aplicado para relaxar as imagens a fim de que a fita elástica possa convergir para o MEP. O resultado do cálculo NEB não gera apenas a energia do estado de transição e a barreiras energéticas, mas, também, todo o caminho de reação.

Existem duas forças que agem nas imagens. Uma força natural, denominada de força verdadeira (F^t), que atua em cada imagem na direção de R_0 e R_N , desde que R_0 e R_N sejam mínimos e os pontos entre eles não. Essa força F^t é o negativo do gradiente da energia potencial com respeito à posição atômica $[-\nabla E_i^t(R_i)]$:

$$F_i^t = \frac{-\delta E_i^t}{\delta R_i} = -\nabla E_i^t(R_i) \quad (48)$$

A outra força é denominada de força mola (F^s) devido a mola “virtual”. Essa força, por sua vez, é dada pelo negativo do gradiente de alguma “energia mola” construída entre as imagens $[-\nabla E_i^s(R_i)]$. Assim:

$$E_i^s = \sum_i k_s (R_{(i+1)} - R_i)^2 \quad (49)$$

$$F_i^s = \frac{-\delta E_i^s}{\delta R_i} = -\nabla E_i^s(R_i) \quad (50)$$

onde k_s é a constante da mola. F^s favorece a continuidade e o mesmo espaçamento das imagens ao longo do caminho de reação. A força total (F) é a soma das forças verdadeira e mola, sempre na direção da tangente ao caminho em cada imagem.

$$F_i = F_i^t + F_i^s \quad (51)$$

O valor da constante da mola que age nas imagens interfere na energia de ativação calculada. Esses problemas acontecem devido à projeção das forças que podem ser decompostas em componentes paralela e perpendicular à tangente do caminho de reação em cada imagem. Por exemplo, se k_s é muito pequena pode-se produzir uma energia de ativação baixa, devido à componente paralela da força verdadeira (F_i^t). Contudo, se k_s é muito grande se obtém uma energia de ativação muito alta devido à componente perpendicular da força mola ($F_i^{s\perp}$) (CASPERSEN, 2005; SHEPPARD, 2008). Por isso, na realidade, o NEB estabelece que a força

total (F) é dada pelas componentes perpendicular da força verdadeira ($F_i^{t\perp}$) e paralela da força mola ($F_i^{s\parallel}$) (Figura 20). Assim, temos que a equação (51) se transforma em:

$$F_i = F_i^{t\perp} + F_i^{s\parallel} \quad (52)$$

onde

$$F_i^{t\perp} = -\nabla E_i^{t\perp}(R_i) = -[\nabla E_i^t(R_i) - \nabla E_i^{s\parallel}(R_i)\hat{\tau}_i] \quad (53)$$

$$F_i^{s\parallel} = k_s[(R_{(i+1)} - R_i) - (R_i - R_{(i-1)})] \cdot \hat{\tau}_i \hat{\tau}_i \quad (54)$$

e $\hat{\tau}_i$ é o vetor tangente ao caminho normalizado. Isso assegura que a força mola não interfere na convergência da fita elástica e que a força verdadeira não afeta a distribuição das imagens ao longo do MEP.

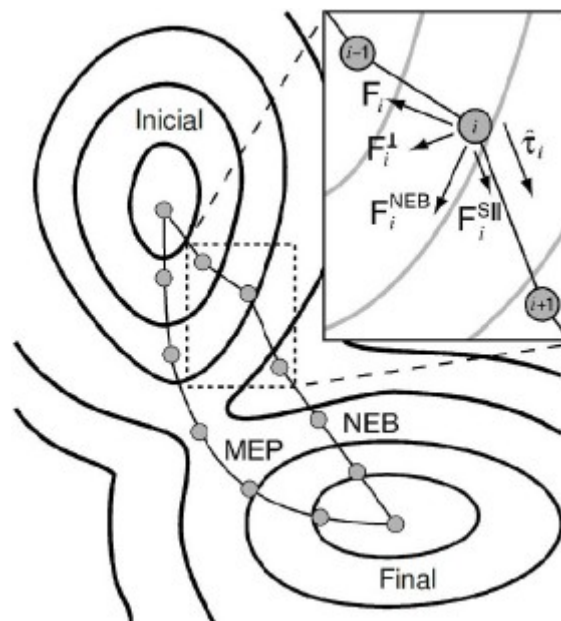


Figura 20 – Ilustração das forças que agem em cada imagem i no método NEB. Figura adaptada de SHEPPARD *et al.* (SHEPPARD, 2008) .

O vetor tangente é dado pela bissetriz de dois vetores unitários:

$$\hat{\tau}_i = \frac{(R_i - R_{i-1})}{|(R_i - R_{i-1})|} + \frac{(R_{i+1}) - R_i}{|(R_{i+1}) - R_i|} \quad (55)$$

Desta forma, as imagens têm a mesma distância entre si até em regiões de grande curvatura. A tangente numa imagem i é definida pelo vetor entre a imagem e a imagem vizinha de maior energia (HENKELMAN, 2002).

$$\tau_i = \begin{cases} \tau_i^+, & \text{se } E_{i+1} > E > E_{i-1} \\ \tau_i^-, & \text{se } E_{i+1} < E < E_{i-1} \end{cases} \quad (56)$$

onde $\tau_i^+ = R_{i+1} - R_i$ e $\tau_i^- = R_i - R_{i-1}$. Se ambas as imagens adjacentes possuírem maior ou menor energia do que a imagem, a tangente é obtida pela média ponderada dos vetores das duas imagens vizinhas. Se a imagem i é um mínimo $E_{i+1} > E_i < E_{i-1}$ ou um máximo $E_{i+1} < E_i > E_{i-1}$ a estimativa da tangente é:

$$\tau_i = \begin{cases} \tau_i^+ \Delta E_i^{\max} + \tau_i^- \Delta E_i^{\min}, & \text{se } E_{i+1} > E_{i-1} \\ \tau_i^+ \Delta E_i^{\min} + \tau_i^- \Delta E_i^{\max}, & \text{se } E_{i+1} < E_{i-1} \end{cases} \quad (57)$$

onde $\Delta E_i^{\max} = \max(|E_{i+1} - E_i|, |E_{i-1} - E_i|)$ e $\Delta E_i^{\min} = \min(|E_{i+1} - E_i|, |E_{i-1} - E_i|)$.

No método NEB nenhuma imagem está posicionada sobre o ponto de mais alta energia no MEP. Portanto, a barreira energética e a configuração do estado de transição serão dadas pelas imagens vizinhas ao ponto de sela. Este problema foi resolvido por uma modificação do método NEB, que gerou o método denominado de CI-NEB. Neste método uma rigorosa convergência na imagem de maior energia (i_{max}) é aplicada, sem aumentar significativamente o custo computacional. Após algumas poucas interações no NEB regular, a imagem com maior energia é identificada. A força mola nesta imagem é zerada e o negativo da componente paralela da força verdadeira é aplicada. Assim, no CI-NEB a equação (52) para força total em i_{max} é substituída pela equação (58).

$$F_{i_{max}} = F_{i_{max}}^{t\perp} + F_{i_{max}}^{t\parallel} = -\nabla E(R_{i_{max}}) + 2\nabla E(R_{i_{max}}) \cdot \hat{\tau}_i \hat{\tau}_i \quad (58)$$

Como esta imagem não está conectada às demais imagens da fita elástica, pois a força mola é zerada, ela é forçada a se mover para cima e para baixo na superfície de energia potencial contra o gradiente de energia, em que a direção é determinada pelas imagens adjacente a i_{max} (HENKELMAN, 2002).

No estudo da dissociação do composto DMPT na superfície de MgO(001), foram utilizadas 10 imagens para calcular o MEP. Especificamente no caso da dissociação parcial de moléculas de água na superfície de MgO(001), 11 imagens foram utilizadas. Contudo, as geometrias das imagens em ambos os casos foram permitidas otimizar para valores inferiores à 0,05 eV/Å.

4.3.3 – Análise termodinâmica

Pela função de partição (MCQUARRIE, 2000), se obtém grandezas macroscópicas como a entalpia, a entropia e a energia livre de Gibbs a partir das estruturas otimizadas pelos cálculos no nível *ab initio* DFT-GGA. Portanto, é possível estabelecer quais produtos reacionais são favoráveis termodinamicamente e qual a contribuição da entalpia e da entropia para a variação da energia livre de Gibbs da reação.

Nas reações estudadas, as variações da energia livre de Gibbs foram obtidas pela diferença de energia entre os produtos e os reagentes pela relação:

$$\Delta G = \sum_p G_p - \sum_r G_r \quad (59)$$

onde p e r se referem aos produtos e reagentes, respectivamente.

Podemos calcular a energia livre de Gibbs pela equação dada por:

$$G = H - TS \quad (60)$$

onde H é a entalpia, S é a entropia e T é a temperatura absoluta. A entalpia é definida como:

$$H = U + pV \quad (61)$$

onde U é a energia interna, p é a pressão e V é o volume.

Para um sistema no estado sólido, a entalpia $H_s(T)$ e a entropia $S_s(T)$ foram calculadas pelas seguintes aproximações:

$$H_s(T) = E^{ele} + E^{ZPE} + E^{vib}(T) \quad (62)$$

$$S_s(T) = S^{vib}(T) = k_B \sum_{i=1}^{3N-3} \left[\frac{\frac{\hbar \omega_i}{k_B T}}{\exp\left(\frac{\hbar \omega_i}{k_B T}\right) - 1} - \ln \left(1 - \exp\left(-\frac{\hbar \omega_i}{k_B T}\right) \right) \right] \quad (63)$$

onde E^{ele} , E^{ZPE} , $E^{vib}(T)$ e $S^{vib}(T)$ são respectivamente a energia eletrônica total em 0 K, a energia de ponto zero (soma linear das frequências harmônicas fundamentais) e as contribuições vibracionais da entalpia e da entropia. Na equação (63), N é o número de átomos na célula, i é o índice do modo vibracional, ω_i é a frequência vibracional do modo i , \hbar é a constante de Plank dividida por 2π e k_B é a constante de Boltzmann.

O termo de entropia eletrônica (S^{ele}) (entropia configuracional) é igual ao número de estados degenerados no estado fundamental. Como nenhuma estrutura estudada neste trabalho tem estados degenerados no estado fundamental, $S^{ele} = 0$. Portanto, $S_s(T) = S^{vib}(T)$.

Especificamente, E^{ZPE} e $E^{vib}(T)$ são dados por:

$$E^{ZPE} = \sum_{i=1}^{3N-3} \left[\frac{1}{2} \hbar \omega_i \right] \quad (64)$$

$$E^{vib}(T) = \sum_{i=1}^{3N-3} \left[\frac{\hbar \omega_i}{\exp\left(\frac{\hbar \omega_i}{k_B T}\right) - 1} \right] \quad (65)$$

A energia livre de Helmholtz dada por:

$$A = U - TS \quad (66)$$

Em sólidos, o termo ΔpV pode ser ignorado, assim $\Delta H \approx \Delta U$. Dessa forma, a energia livre de Gibbs é aproximadamente igual à energia livre de Helmholtz. Como a energia interna à 0 K é igual a energia eletrônica mais a energia de ponto zero, a energia livre de Gibbs para sólidos pode ser obtida por:

$$G = A = E^{ele} + E^{ZPE} + E^{vib} - T(S^{vib}) \quad (67)$$

Por outro lado, nas equações utilizadas para as moléculas, consideramos a aproximação do gás ideal. O termo pV e as contribuições relativas à translação e à rotação devem ser considerados.

A entalpia de um gás ideal $H_g(p, T)$ pode ser calculada pela equação:

$$H_g(p, T) = E^{ele} + E^{ZPE} + E^{vib}(T) + E^{rot}(T) + E^{trans}(T) + pV \quad (68)$$

onde $E^{rot}(T)$ e $E^{trans}(T)$ são as contribuições rotacional e translacional para a entalpia, respectivamente. Ambos os termos correspondem à $(3/2)RT$ e $pV = RT$. R é a constante do gás ideal. Assim, para moléculas poliatômicas não lineares temos que:

$$E^{rot}(T) = \frac{3}{2} k_B T \quad (69)$$

$$E^{trans}(T) = \frac{3}{2} k_B T \quad (70)$$

A entropia de uma gás ideal $S_g(p, T)$ foi calculada pela equação:

$$S_g(p, T) = S^{ele} + S^{vib}(T) + S^{rot}(T) + S^{trans}(p, T) \quad (71)$$

onde $S^{rot}(T)$ e $S^{trans}(p, T)$ são as contribuições rotacional e translacional para a entropia, respectivamente. Portanto, esses valores de entropia foram levados em consideração para calcular as propriedades termodinâmicas das moléculas no estado gasoso.

As entropias rotacional e translacional no gás ideal são aproximadamente dadas por:

$$S^{rot}(T) = k_B \left\{ \ln \left[\frac{\sqrt{\pi I_A I_B I_C}}{\sigma} \left(\frac{8 \pi^2 k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right] + \frac{3}{2} \right\} \quad (72)$$

$$S^{trans}(p, T) = k_B \left\{ \ln \left[\left(\frac{2 \pi M k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{k_B T}{p} \right] + \frac{5}{2} \right\} \quad (73)$$

onde I_A , I_B e I_C são os principais momentos de inércia, σ é o número de simetria rotacional da molécula, e M é a massa molecular. O número de simetria é determinado unicamente pelo grupo

pontual de simetria da molécula (FERNÁNDEZ-RAMOS, 2007).

As temperaturas e a pressão utilizadas nos cálculos deste trabalho foram de 100 à 600 K e 1 atm, respectivamente.

5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 – HIDRÓLISE DAS LIGAÇÕES P-S E P-O DO COMPOSTO TIPO-VX

5.1.1 – Moléculas de VX, DMPT, HOPO(CH₃)(OCH₃), HSCH₃, HOPO(CH₃)(SCH₃) e HOCH₃

Inicialmente, a fim de se obter um modelo comparativo para a molécula genérica DMPT utilizada por este trabalho, foi realizado o cálculo da molécula de VX (Figura 21A). Os principais parâmetros geométricos otimizados desse composto foram comparados com aqueles obtidos por resultados teóricos no nível Hartree-Fock (ZUO, 2005) e, também, com os cálculos das moléculas de DMPT (Figura 21B); dos produtos P1 [HOPO(CH₃)(OCH₃)] (Figura 21C) e P2 [HSCH₃] (Figura 21D), gerados pela hidrólise da ligações P-S; e dos produtos P3 [HOPO(CH₃)(SCH₃)] (Figura 21E) e P4 [HOCH₃] (Figura 21F) gerados pela hidrólise da ligação P-O₁ obtidos por este trabalho.

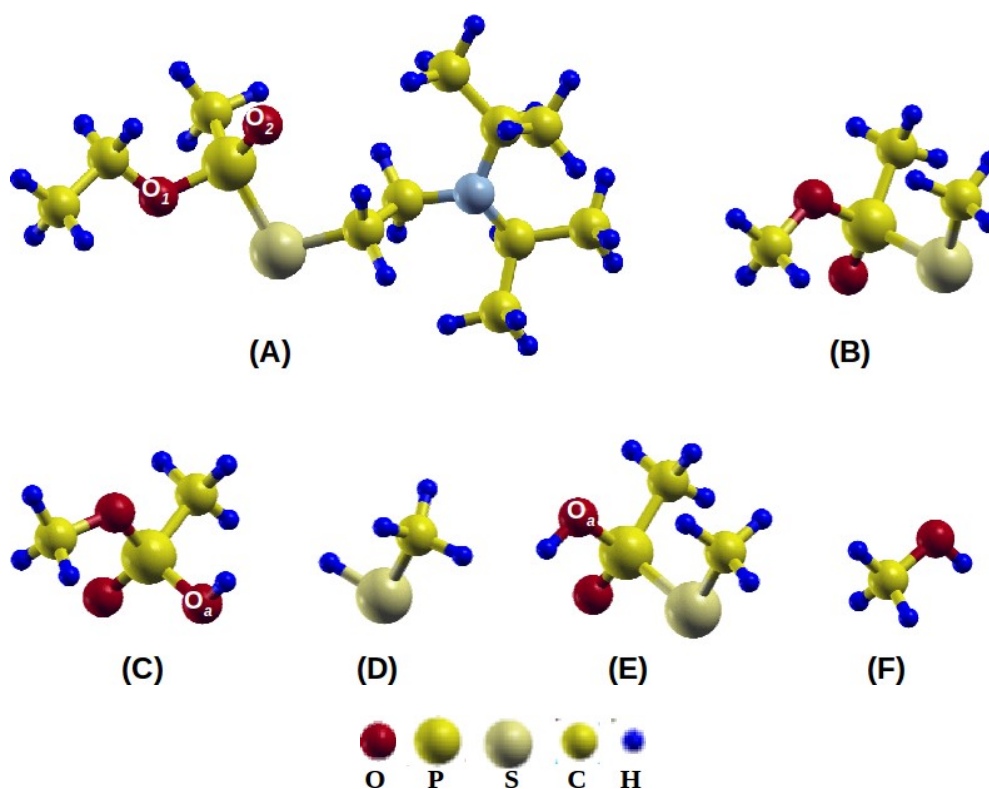


Figura 21 – Estruturas otimizadas para as moléculas: (A) VX, (B) DMPT, (C) HOPO(CH₃)(OCH₃), (D) HSCH₃, (E) HOPO(CH₃)(SCH₃) e (F) HOCH₃. O subscrito *a* se refere ao oxigênio proveniente da molécula de água após a hidrólise, enquanto que os subscritos 1 e 2 se referem respectivamente aos oxigênios de simples e dupla ligação provenientes da molécula de VX.

O composto DMPT, assim como os produtos P1, P2, P3 e P4, têm conformações estruturais semelhantes às da molécula de VX obtida pelos cálculos deste trabalho e também em resultados teóricos mostrados por ZUO *et al.* (ZUO, 2005) (Tabela III). Além disso, os parâmetros geométricos obtidos por esta presente tese estão muito próximos aos obtidos por ŠEČKUTĚ *et al.* (ŠEČKUTĚ, 2005) em cálculos teóricos utilizando teoria de perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem (MP2) para a hidrólise alcalina do mesmo composto metilfosfonotioato de *O,S*-dimetila, em que as ligações P-S e P-O₁ são 2,11 e 1,64 Å, respectivamente. Estes comprimentos de ligação, por sua vez, são característicos da molécula de VX neurotoxicamente ativa (ZUO, 2005).

Portanto, as principais ligações envolvidas na degradação do agente neurotóxico VX não sofreram grandes alterações pelo uso do composto modelo DMPT e pelo tipo de otimização molecular utilizada neste trabalho, que se baseia na teoria do funcional da densidade com condições de contorno periódicas. Desta forma, a molécula de DMPT pode ser apropriada para investigar a hidrólise do agente VX, o que permite não só a redução do custo computacional, mas, também, dos tipos de confôrmeros relacionados à esse tipo de composto organofosforado (como citado no item 3.1, pág.25).

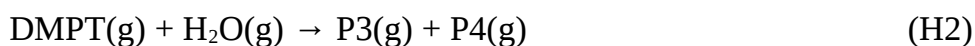
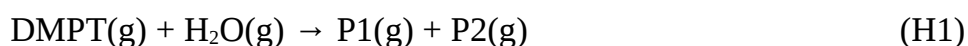
Tabela III - Principais parâmetros geométricos de ligação calculados para as moléculas de VX, DMPT, P1, P2, P3 e P4 e comparados com os obtidos também teoricamente para a molécula de VX por ZUO *et al.* (ZUO, 2005). As distâncias estão em Å.

Ligação	Cal.						Cal. (ZUO, 2005)
	VX	DMPT	P1	P2	P3	P4	VX
C-H	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	1,06
P-C	1,81	1,81	1,80	-	1,81	-	1,86
P-S	2,11	2,11	-	-	2,10	-	2,10
P=O ₂	1,49	1,49	1,48	-	-	-	1,45
P-O ₁	1,62	1,62	1,62	-	-	-	1,76
O ₁ -C	1,46	1,45	1,45	-	-	1,43	1,43
S-C	1,83	1,83	-	1,82	1,83	-	1,78
P-O _a	-	-	1,62	-	1,63	-	-
O _a -H	-	-	0,98	-	0,98	-	-
S-H	-	-	-	1,35	-	-	-
O ₁ -H	-	-	-	-	-	0,97	-

P1 = HOPO(CH₃)(OCH₃), P2 = HSCH₃, P3 = HOPO(CH₃)(SCH₃), P4 = HOCH₃

5.1.2 – Hidrólise das ligações P-S e P-O

Posteriormente aos cálculos do composto DMPT e dos produtos P1, P2, P3 e P4, como o objetivo é estudar a desativação química do VX, foram estudadas as duas reações mais comuns no processo de hidrólise alcalina desse agente neurotóxico: a quebra das ligações P-S e P-O. Estas hidrólises são representadas respectivamente pelas reações globais H1 e H2.



onde P1 = HOPO(CH₃)(OCH₃), P2 = HSCH₃, P3 = HOPO(CH₃)(SCH₃) e P4 = HOCH₃.

Em ambas as reações H1 e H2, foi analisada a estabilidade termodinâmica na formação dos possíveis produtos da hidrólise do composto DMPT (Tabela IV). As variações da energia livre de Gibbs ΔG_{H1} e ΔG_{H2} foram calculadas respectivamente para H1 e H2. Em temperatura ambiente (298 K), os valores obtidos são $\Delta G_{H1} = -29,0$ kJ/mol e $\Delta G_{H2} = 10,8$ kJ/mol. Nessa mesma temperatura, a contribuição entálpica (ΔH_{H1}) e a soma das contribuições entrópicas vibracional, rotacional e translacional ($-T \Delta S_{H1}^{vib+rot+trans}$) para H1 são -30,1 e 1,1 kJ/mol, respectivamente. Por outro lado, ΔH_{H2} e $-T \Delta S_{H2}^{vib+rot+trans}$ para H2 são 8,7 e 2,1 kJ/mol, respectivamente. Assim, os produtos gerados a partir da hidrólise de P-S são termodinamicamente mais estáveis, da mesma forma que os resultados teóricos para a solvólise do mesmo composto metilfosfonotioato de O,S-dimetila apresentados por ŠEČKUTĚ *et al.* (ŠEČKUTĚ, 2005).

Tabela IV – Análise termodinâmica para as reações globais (Glob.) de hidrólise das ligações P-S (H1) e P-O₁ (H2) no composto DMPT. As variações para a soma da energia vibracional, rotacional e translacional ($\Delta E^{\text{vib+rot+trans}}$), para a soma das contribuições entrópicas vibracional, rotacional e translacional ($-T\Delta S^{\text{vib+rot+trans}}$), da contribuição entálpica (ΔH) e da energia livre de Gibbs (ΔG) estão em kJ/mol.

Glob.	T (K)	$\Delta E^{\text{vib+rot+trans}}$	$-T\Delta S^{\text{vib+rot+trans}}$	ΔH	ΔG
H1	100	-0,8	-1,3	-27,2	-28,5
	150	-1,7	-0,9	-28,0	-28,9
	200	-2,5	-0,3	-28,8	-29,1
	250	-3,2	0,4	-29,5	-29,1
	298	-3,7	1,1	-30,1	-29,0
	300	-3,8	1,1	-30,1	-29,0
	350	-4,2	1,8	-30,5	-28,8
	400	-4,6	2,4	-30,9	-28,5
	450	-4,9	3,1	-31,2	-28,1
	500	-5,1	3,7	-31,4	-27,8
	550	-5,3	4,2	-31,6	-27,4
	600	-5,4	4,7	-31,7	-27,0
H2	100	-0,8	-0,5	10,8	10,3
	150	-1,5	0,0	10,2	10,2
	200	-2,0	0,7	9,6	10,3
	250	-2,5	1,4	9,1	10,5
	298	-2,9	2,1	8,7	10,8
	300	-3,0	2,1	8,7	10,8
	350	-3,3	2,8	8,4	11,2
	400	-3,6	3,5	8,1	11,6
	450	-3,8	4,2	7,8	12,1
	500	-4,0	4,9	7,7	12,6
	550	-4,2	5,6	7,5	13,1
	600	-4,3	6,2	7,4	13,6

- Para H1, as variações da energia eletrônica (ΔE_{H1}^{ele}) e da energia de ponto zero (ΔE_{H1}^{ZPE}) são -25,4 e -0,9 kJ/mol, respectivamente.
- Para H2, ΔE_{H2}^{ele} e ΔE_{H2}^{ZPE} são 7,7 e 4,0 kJ/mol, respectivamente.
- Em todos os casos, ΔG é igual a variação da energia livre de Helmholtz (ΔA) e ΔH é igual a variação da energia interna (ΔU) porque o termo $p\Delta V$ foi muito pequeno.

Diferentemente de H2, a reação H1 é termodinamicamente espontânea ao longo de toda a faixa de temperatura analisada (100 à 600 K) (Figura 22). Neste caso, optou-se por mostrar somente os cálculos termodinâmicos de hidrólise para a supercélula que foi utilizada para descrever o terraço de MgO(001), uma vez que as demais supercélulas apresentaram o mesmo comportamento. A reação de degradação do composto DMPT pode acontecer espontaneamente e os produtos P1 e P2 se tornam termodinamicamente mais estáveis à medida que a temperatura aumenta, uma vez que a formação dos produtos P3 e P4 é desfavorecida nesse sentido. Portanto, a quebra heterolítica da ligação P-S no composto DMPT, pela incorporação dos íons OH^- e H^+ , ocorre em maior proporção em relação ao mesmo processo destinado à quebra da ligação P-O₁.

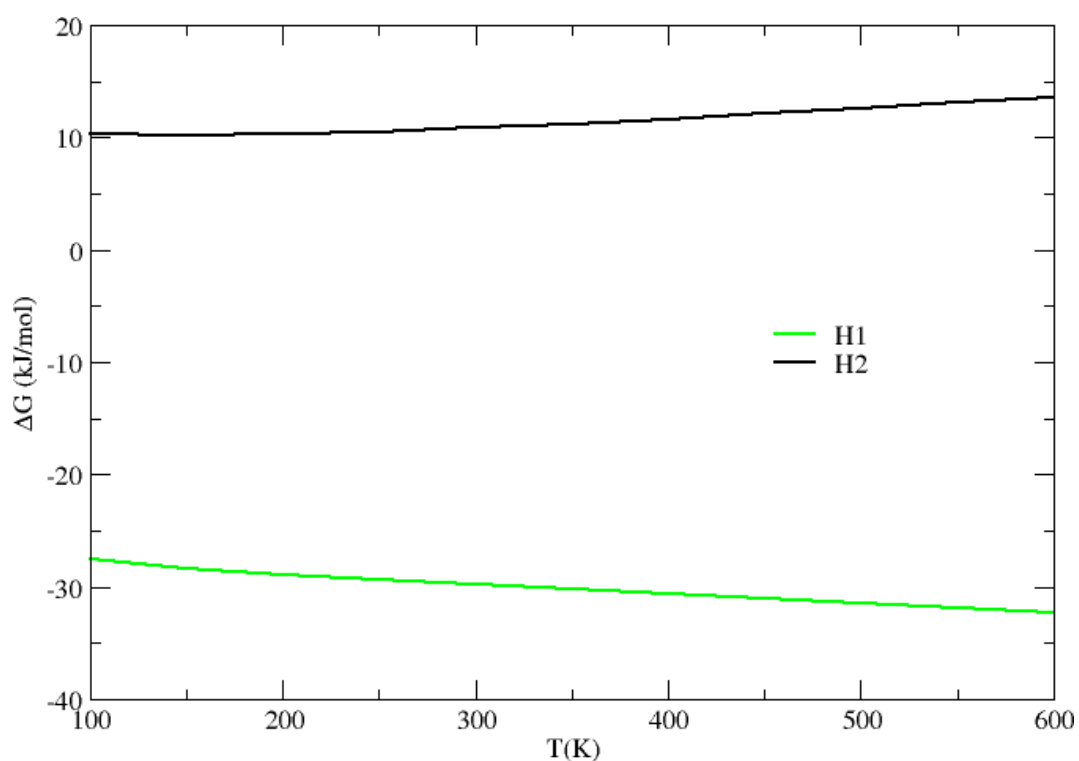


Figura 22 - Variação da energia livre de Gibbs ΔG_{H1} e ΔG_{H2} para a hidrólise do composto DMPT esquematizadas pelas reações H1 e H2, respectivamente.

Esses resultados confirmam a validade do processo de hidrólise na desativação química do agente neurotóxico VX pela quebra da ligação P-S. Contudo, é reportado na literatura que a cinética reacional é desfavorecida (50% de VX é degradado em 78 horas em 295 K) (YANG, 1999; SMITH, 2008). Aqueles resultados ressaltam, ainda, que em que *pH* neutro e em temperatura ambiente a hidrólise não ocorre ou não é específica para a quebra de P-S.

Dessa forma, como a hidrólise da ligação P-O₁ no composto DMPT é termodinamicamente desfavorecida e a quebra da ligação P-S é um processo extremamente lento, a próxima etapa deste trabalho visa investigar o uso do MgO como um possível catalisador para a reação de degradação química do agente neurotóxico VX. Este tipo de óxido tem a função de ser específico para a quebra da ligação P-S, e, também, diminuir a barreira cinética nesse processo. Assim, a partir dos resultados mostrados anteriormente para a hidrólise das duas principais ligações na molécula de VX, foi desconsiderada a quebra de P-O₁ e focou-se somente na interação do composto DMPT com a superfície de MgO(001) via à quebra da ligação P-S. Assim, foi realizado os cálculos dos processos de adsorção e posterior dissociação do composto DMPT nos sítios de Mg_5^{2+} , O_5^{2-} , Mg_4^{2+} , V_{Al} e O_4^{2-} , representadas respectivamente pelas reações elementares R1 e R2 em cada modelo de superfície de MgO(001) proposto.

5.2 – ADSORÇÃO E DISSOCIAÇÃO DO COMPOSTO TIPO-VX NA SUPERFÍCIE DE MgO(001)

5.2.1 – Adsorção do composto tipo-VX nos sítios da superfície de MgO(001) sem defeitos, com vacância aniônica e dopada com Al

O primeiro passo de um possível processo de hidrólise catalisada se inicia a partir da adsorção não dissociativa do reagente. Foi verificado que a molécula de DMPT é adsorvida da mesma forma em todos os sítios da superfície de MgO(001) propostos neste trabalho. Neste caso, os átomos de S e O₂ são posicionados em direção aos átomos de Mg (Figura 23), uma vez que outros modos de adsorção são estericamente impedidos para a quebra da ligação P-S (como citado no item 1.1.7, pág.11). Além disso, a adsorção na superfície de MgO(001) também é essencial para estabilizar um único tipo de confôrmero da molécula de DMPT sem afetar ambos processos cinético e termodinâmico da reação de hidrólise proposta.

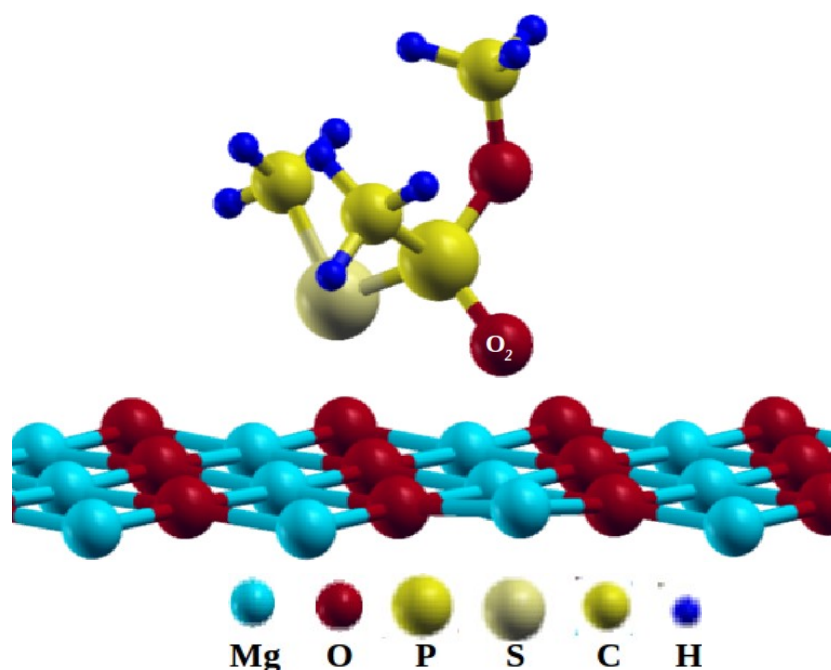


Figura 23 – Molécula de DMPT adsorvida na superfície de MgO(001), com os átomos de S e O₂ posicionados em direção aos átomos de Mg superficiais.

A adsorção do composto DMPT na superfície de MgO(001) é representada de acordo com a reação elementar R1, na qual essa adsorção ocorre a partir da molécula livre e da superfície isolada para formar a superestrutura superfície:molécula.



Os parâmetros geométricos da molécula de DMPT não sofreram significativas alterações depois da adsorção nos sítios propostos para a superfície de MgO(001). No entanto, em todos os casos, o grupo metila ligado ao átomo O_1 se desloca na direção oposta ao processo adsorptivo (Figura 23). Como o terraço de MgO(001) apresenta somente um único tipo de sítio ácido de Lewis (Mg_5^{2+}), foi obtido somente um único tipo de superestrutura MgO:DMPT (Figura 24), em que as distâncias de ligação d_{S-Mg} e d_{O_2-Mg} foram medidas respectivamente em 3,01 e 2,45 Å. Por outro lado, foram testadas algumas possíveis configurações estruturais para a adsorção da molécula de DMPT nos demais sítios de Mg_4^{2+} , V_{Al} e O_4^{2-} .

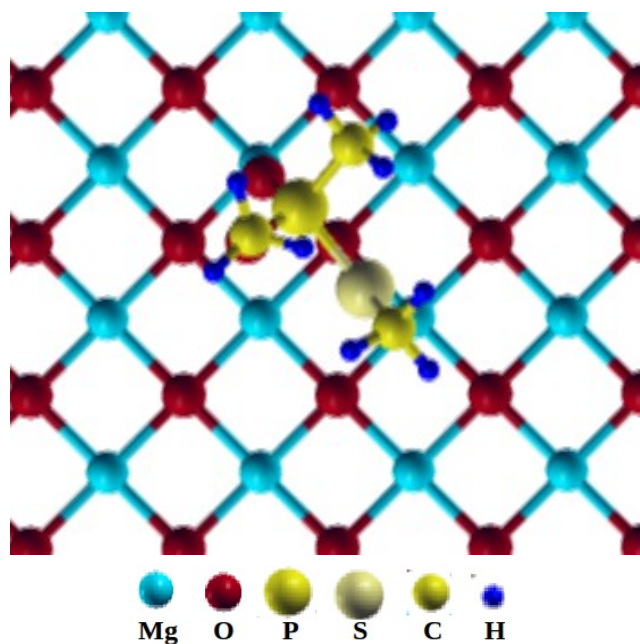


Figura 24 – Molécula de DMPT adsorvida nos sítios do terraço de MgO(001).

Para a superfície de MgO(001) com vacância aniônica (F_s^0), as principais configurações estruturais do composto DMPT são mostradas nas Figuras 25A, B, C e D. Elas foram elaboradas e posicionadas com relação à análise de acidez e basicidade mostrada no item 3.3, pág.28. Somente a partir do processo dissociativo, discutido posteriormente no item 5.2.2, pág.81, que foi selecionada a estrutura mais estável em relação à variação da energia eletrônica calculada.

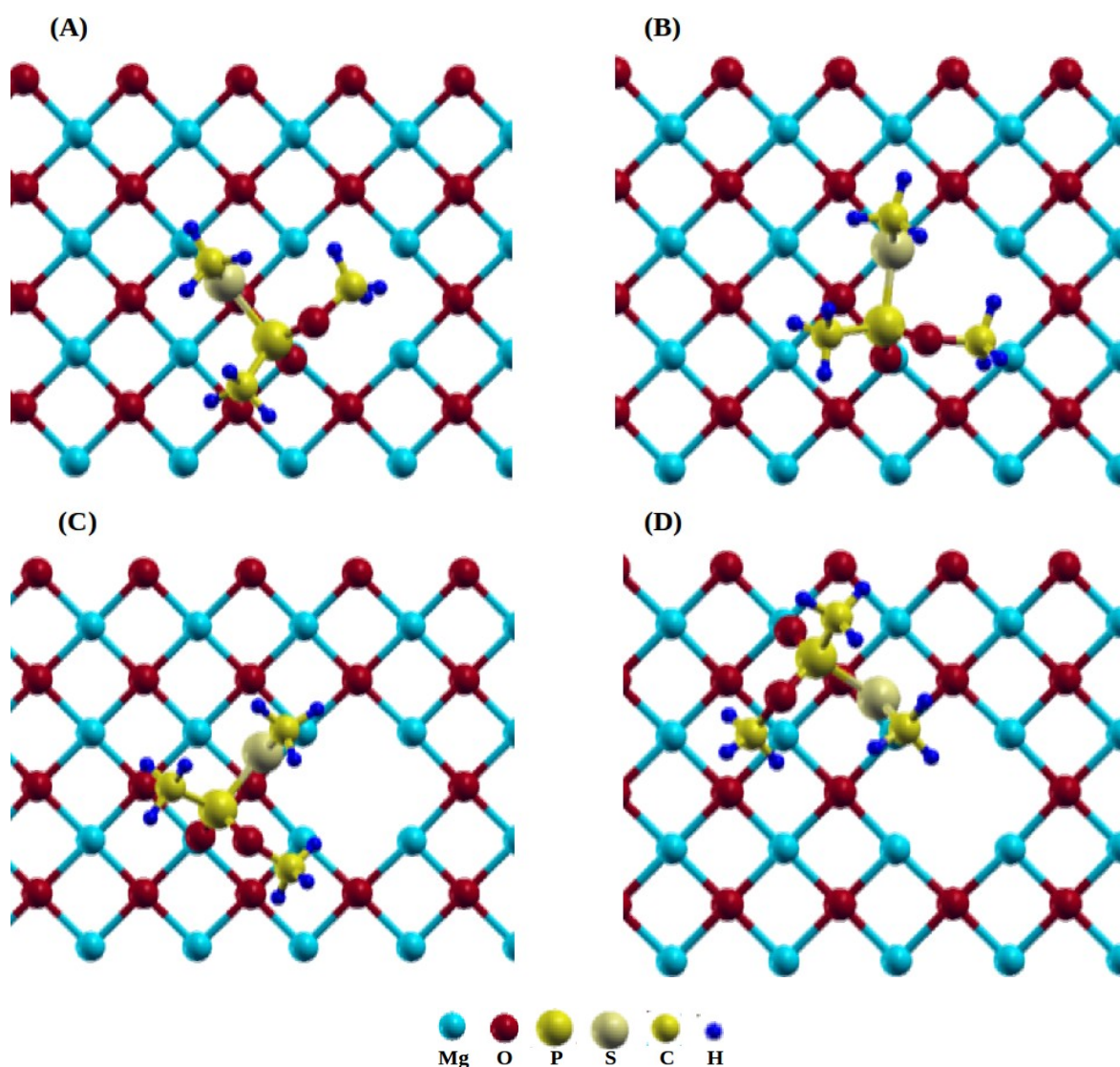


Figura 25 – Principais configurações estruturais para a superestrutura MgO:DMPT na superfície de MgO(001) com vacância aniônica (F_s^0).

Assim como para a superfície de MgO(001) com vacância aniônica (F_s^0), foram calculadas as principais configurações estruturais da superestrutura MgO:DMPT para a superfície dopada com Al (V_{Al}), que são mostradas nas Figuras 26A, B, C e D. Elas também foram baseadas na análise de acidez e basicidade mostrada no item 3.3, pág.28. Da mesma forma, somente a partir do processo dissociativo, discutido posteriormente no item 5.2.2, pág.81, foi selecionada a estrutura energeticamente mais estável em relação à variação da energia eletrônica calculada.

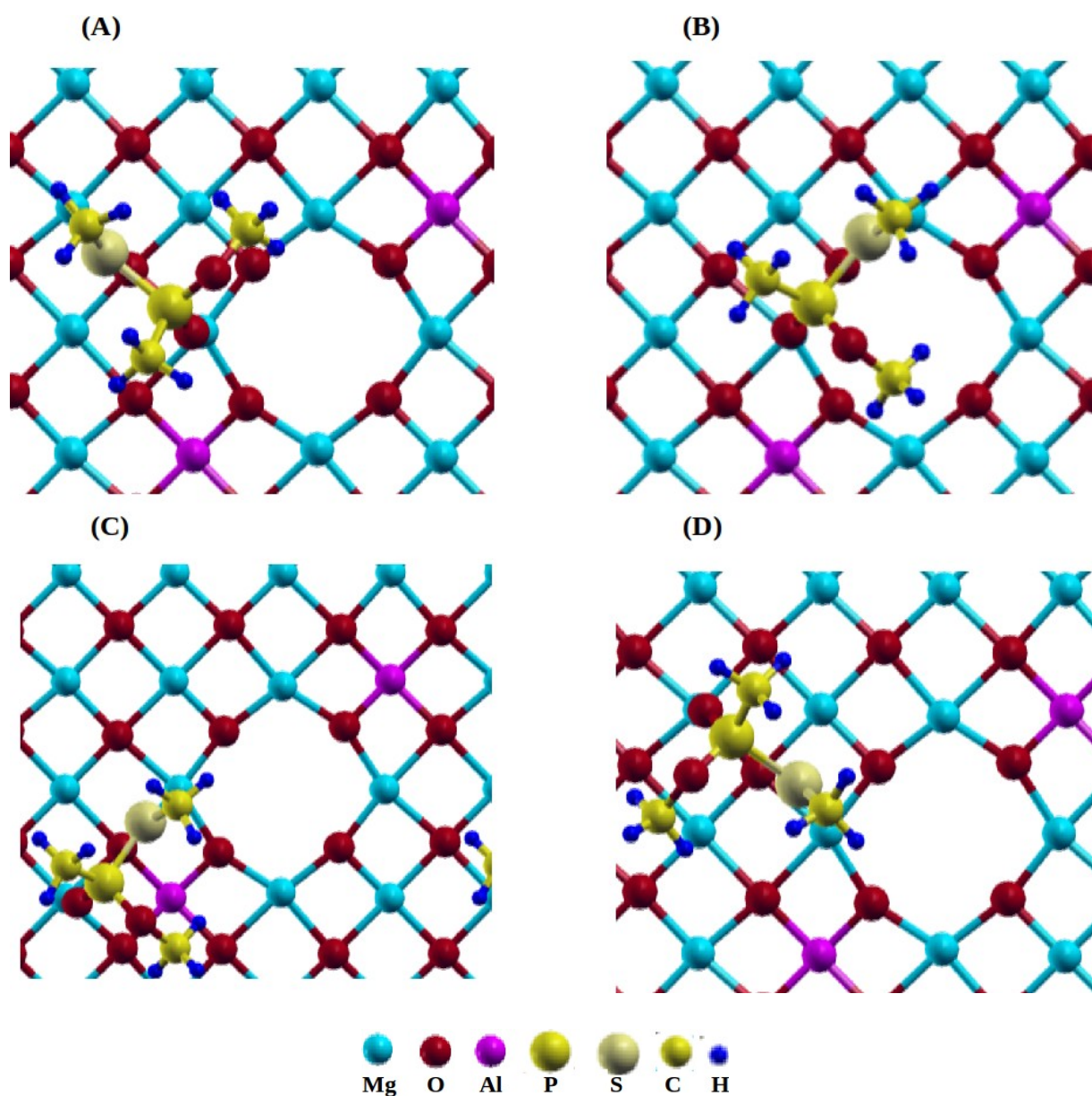


Figura 26 – Principais configurações estruturais para a superestrutura MgO:DMPT na superfície de MgO(001) dopada com Al (V_{Al}).

Foi feita a análise termodinâmica para a reação elementar R1 de adsorção do composto DMPT na superfície de MgO(001), com o modelo de terraço (R1T) e dopada com Al (R1D) (Tabela V). O composto DMPT adsorve espontaneamente no terraço de MgO(001) somente até 190 K (Figura 27). Como em temperatura ambiente a variação da energia livre de Gibbs (ΔG_{R1T}) e a contribuição entálpica (ΔH_{R1T}) para essa adsorção foram calculadas respectivamente em 13,3 e -20,7 kJ/mol, esse processo não é termodinamicamente favorável nos sítios pentacoordenados do terraço de MgO(001). No caso da contribuição entrópica vibracional ($-T \Delta S_{R1T}^{vib}$), foi encontrado o valor de 34,1 kJ/mol que corresponde ao fato de que o processo de adsorção confina o gás na superfície de MgO.

Por outro lado, como será mostrado no próximo item (item 5.2.2, pág.81), optou-se por não calcular o ΔG para o processo de adsorção e dissociação da molécula de DMPT na superfície de MgO(001) com vacância aniônica (F_s^0), pois a variação da energia eletrônica para esse processo já se mostrou desfavorável se comparado ao modelo dopado com Al (V_{Al}), do qual foi selecionado o modelo da Figura 26D.

Tabela V – Análise termodinâmica para a reação elementar R1 de adsorção (Ads.) do composto DMPT na superfície de MgO(001), com o modelo de terraço (R1T) e dopada com Al (R1D). As variações da energia vibracional (ΔE^{vib}), da contribuição entrópica vibracional ($-T\Delta S^{\text{vib}}$), da energia interna (ΔU), da contribuição entálpica (ΔH), da energia livre de Helmholtz (ΔA) e da energia livre de Gibbs (ΔG) estão em kJ/mol.

Ads.	T (K)	ΔE^{vib}	$-T\Delta S^{\text{vib}}$	ΔU	ΔH	ΔA	ΔG
R1T	100	1,0	15,7	-27,4	-28,2	-11,7	-12,5
	150	3,6	21,0	-24,8	-26,1	-3,9	-5,1
	200	6,1	25,5	-22,3	-24,0	3,2	1,6
	250	8,3	29,9	-20,1	-22,2	9,8	7,7
	298	10,2	34,1	-18,3	-20,7	15,8	13,3
	300	10,3	34,2	-18,2	-20,7	16,1	13,6
	350	12,0	38,5	-16,5	-19,4	22,1	19,2
	400	13,5	42,8	-14,9	-18,3	27,9	24,6
	450	14,9	47,1	-13,5	-17,3	33,6	29,9
	500	16,2	51,4	-12,2	-16,4	39,2	35,1
	550	17,4	55,7	-11,0	-15,6	44,7	40,2
	600	18,6	60,0	-9,8	-14,8	50,2	45,2
R1D	100	0,7	15,7	-57,9	-58,8	-42,2	-43,1
	150	2,4	22,1	-56,3	-57,5	-34,2	-35,5
	200	4,0	28,0	-54,6	-56,3	-26,6	-28,3
	250	5,6	33,7	-53,0	-55,1	-19,3	-21,4
	298	7,1	39,0	-51,5	-54,7	-12,6	-15,0
	300	7,2	39,2	-51,5	-54,7	-12,3	-14,8
	350	8,7	44,5	-50,0	-52,9	-5,5	-8,4
	400	10,1	49,8	-48,5	51,9	1,3	-2,1
	450	11,5	55,0	-47,1	-50,9	7,9	4,1
	500	12,9	60,1	-45,7	-49,9	14,3	10,2
	550	14,3	65,1	-44,4	-49,0	20,7	16,1
	600	15,6	70,0	-43,0	-48,0	27,0	22,0

- Foram consideradas a soma das contribuições vibracional, rotacional e translacional e do termo pV para a molécula de DMPT livre.
- Para R1T, as variações da energia eletrônica (ΔE_{R1T}^{ele}) e da energia de ponto zero (ΔE_{R1T}^{ZPE}) são -15,6 e -12,8 kJ/mol, respectivamente.
- Para R1D, ΔE_{R1D}^{ele} e ΔE_{R1D}^{ZPE} são -56,9 e -1,7 kJ/mol, respectivamente.

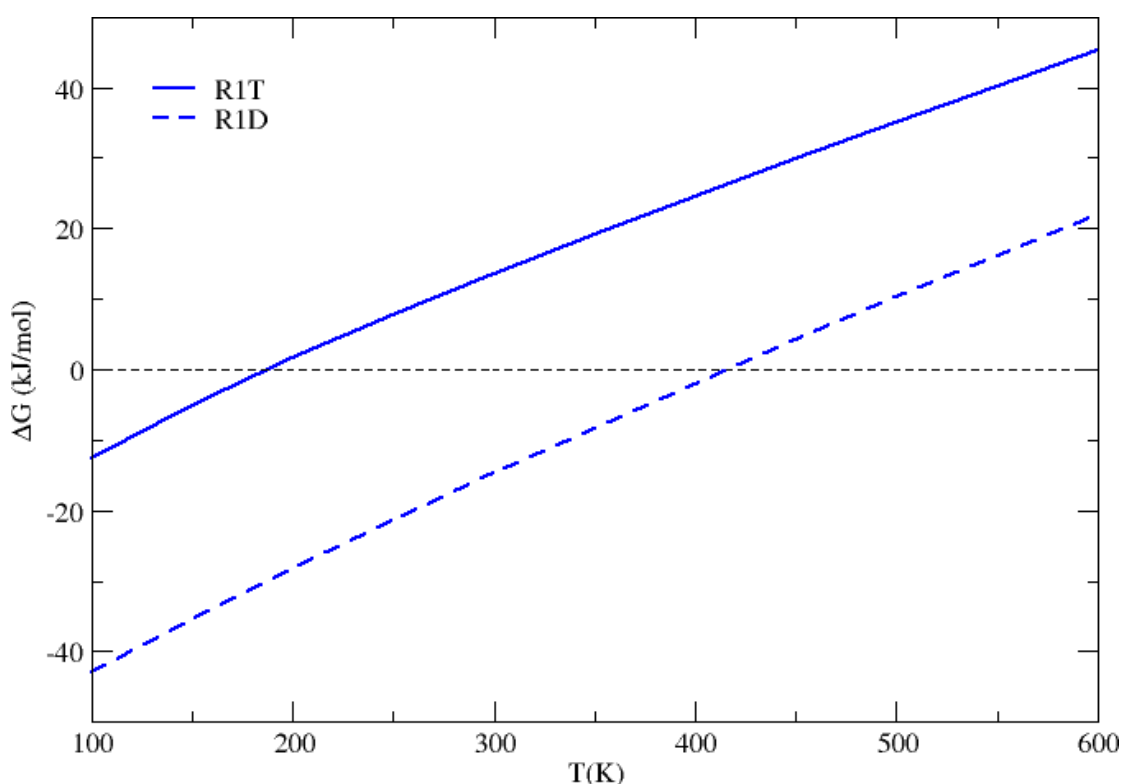


Figura 27 - Variação da energia livre de Gibbs para o processo de adsorção do composto DMPT no terraço (ΔG_{R1T}) e na superfície de MgO(001) dopada com Al (ΔG_{R1D}), de acordo com a reação elementar R1.

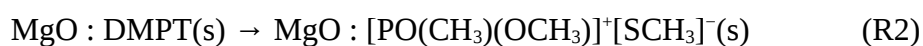
Para a adsorção da molécula de DMPT na superfície dopada com Al em temperatura ambiente, a variação da energia livre de Gibbs (ΔG_{R1D}) e as contribuições entálpica (ΔH_{R1D}) e entrópica vibracional ($-T \Delta S_{R1D}^{vib}$), foram calculadas respectivamente em -15,0; -54,7 e 39,0 kJ/mol. Esse processo é termodinamicamente espontâneo até 420 K (Figura 27). Portanto, em condições ambientes, se comparado aos sítios pentacoordenados do terraço, os defeitos pontuais

relacionados à dopagem com Al são termodinamicamente mais importantes para a etapa inicial de adsorção do organofosforado. Assim, esses tipos de defeitos podem favorecer naturalmente a adsorção nos sítios pentacoordenados Mg_5^{2+} e O_5^{2-} que estão localizados ao redor dos sítios Mg_4^{2+} , V_{Al} e O_4^{2-} .

Os resultados indicam que o processo adsorptivo no modelo de superfície de MgO(001) dopada com Al pode ser determinante para a próxima parte do estudo. Neste caso, o produto da etapa de adsorção tem que ser favorável ao processo dissociativo, mas sem promover a acumulação dos fragmentos dissociados. Em outras palavras, a etapa de dissociação, discutida a seguir, poderá avaliar se os sítios provenientes da dopagem com Al favorecem termodinamicamente a formação de um intermediário dissociado menos estável que os produtos livres, vistos no item 5.1.2, pág.69.

5.2.2 – Dissociação do composto tipo-VX nos sítios da superfície de MgO(001) sem defeitos, com vacância aniônica e dopada com Al

Após a molécula de DMPT ser adsorvida na superfície, o segundo passo do mecanismo proposto é a dissociação molecular. A dissociação do composto DMPT na superfície de MgO(001) é representada de acordo com a reação elementar R2, na qual se favorece a quebra da ligação neurotóxica P-S a partir da superestrutura MgO:DMPT calculada na reação de adsorção R1 discutida anteriormente.



Dessa forma, o intermediário MgO(001):[PO(CH₃)(OCH₃)]⁺[SCH₃]⁻ é gerado pela quebra da ligação neurotóxica P-S. Esta etapa é também conhecida como um processo de adsorção destrutiva do composto, uma vez que a não reconstituição da molécula de DMPT está relacionada a forte ligação covalente entre os fragmentos da quimissorção dissociativa e a superfície do óxido (como discutido no item 1.1.7, pág.11) (Figura 28). De acordo com o modelo de superfície de MgO(001) utilizado, foram obtidos diferentes conformações do intermediário, que estão diretamente relacionadas aos sítios de Mg₅²⁺, O₅²⁻, Mg₄²⁺, V_{Al} e O₄²⁻ investigados.

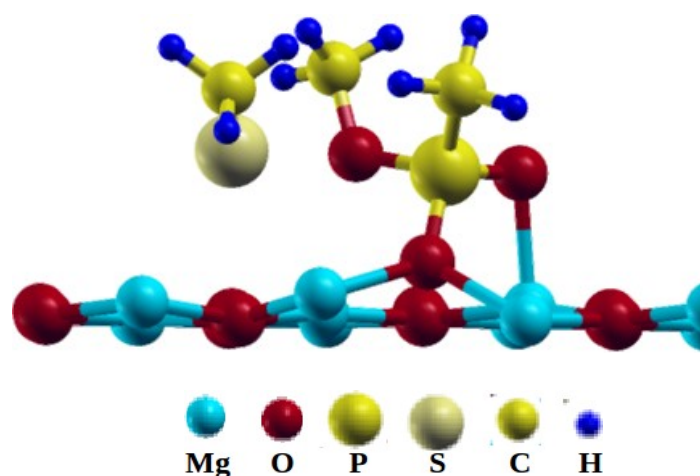


Figura 28 – Fragmentos da dissociação da molécula de DMPT na superfície de MgO(001), de modo que a ligação P-S seja quebrada.

No caso do terraço, foi obtido o intermediário I2T pela dissociação do composto DMPT nos sítios Mg_5^{2+} e O_5^{2-} (Figura 29). A distância d_{P-S} de aproximadamente 3,86 Å é maior do que a mesma ligação calculada para a molécula de DMPT (2,11 Å). O grupo $[PO(CH_3)(OCH_3)]^+$ interage com a superfície pelas ligações P-O_s e O₂-Mg, com distâncias d_{P-O_s} e d_{O_2-Mg} de 1,58 e 2,11 Å, respectivamente.

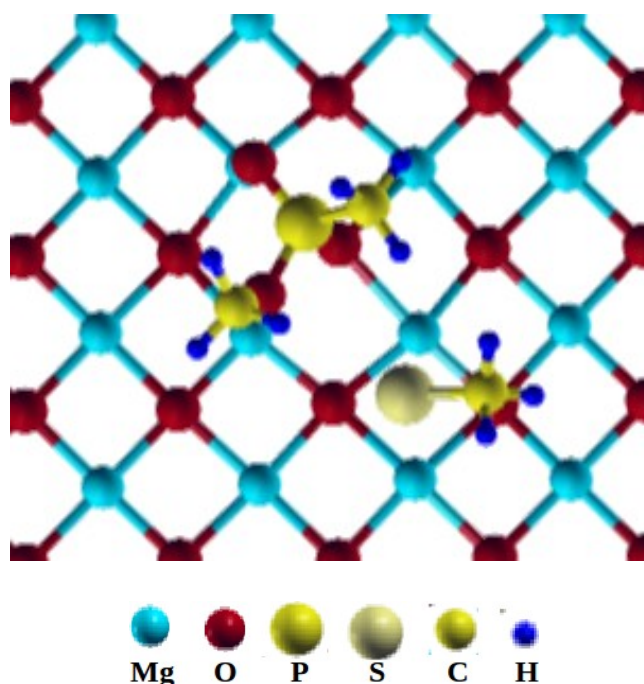


Figura 29 – Intermediário I2T para a molécula de DMPT dissociada nos sítios pentacoordenados do terraço de MgO(001).

A conformação do grupo fosfato na superfície está relacionada à adsorção química, similar a encontrada nos trabalhos de Michalkova *et al.* (MICHALKOVA, 2004; MICHALKOVA, 2007) sobre a decomposição de outros agentes neurotóxicos em *clusters* de óxidos metálicos (discutida no item 1.1.7, pág.11). Por outro lado, o grupo $[SCH_3]^-$ está situado entre dois átomos de Mg com distâncias d_{S-Mg} de 2,63 e 2,74 Å. Após o processo de hidrólise, essa situação geométrica pode ser favorável a posterior dessorção do grupo $[SCH_3]^-$ da superfície, o que evita a regeneração da molécula de DMPT. Portanto, esse pode ser o melhor caminho para a destruição química do agente VX pela superfície de MgO, também proposta para os modelos de superfícies com vacância aniônica e dopado com Al estudados nesta tese.

Na superfície de MgO(001) com vacância aniônica (F_s^0), foram testados quatro tipos de posições para o composto DMPT dissociado, mostrados nas Figuras 30A, B, C e D. Com relação às estruturas obtidas na adsorção, discutidas no item 5.2.1, pág.73, foi calculada a variação da energia eletrônica no processo de dissociação. Em nenhuma delas foram encontrados valores que refletissem uma possível espontaneidade reacional e, conseqüentemente, optou-se por descartar esse tipo de defeito no estudo da dissociação do composto DMPT.

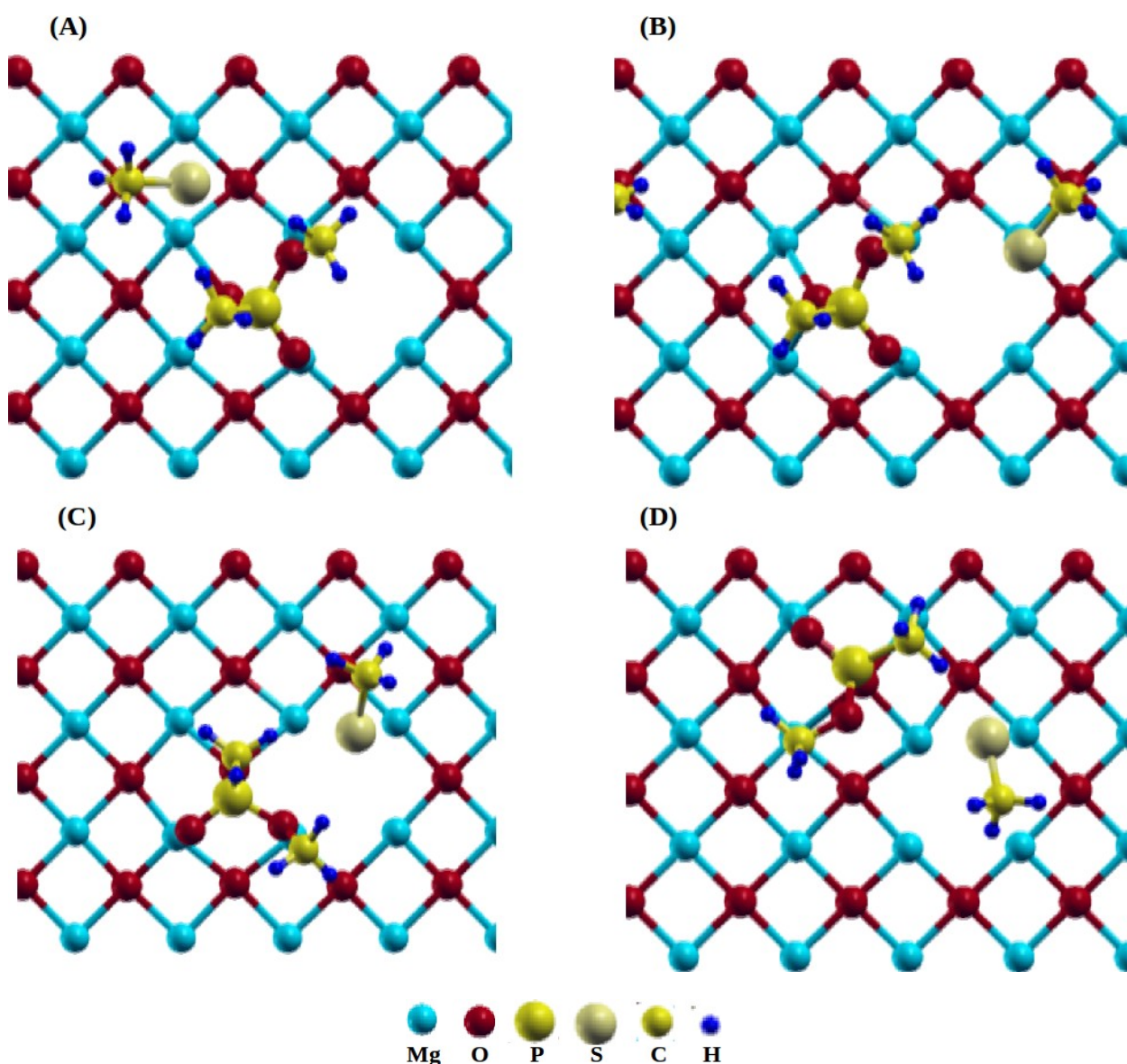


Figura 30 – Principais configurações estruturais para o composto DMPT dissociado na superfície de MgO(001) com vacância aniônica (F_s^0).

Diferentemente da superfície de MgO(001) com vacância aniônica (F_s^0), as principais estruturas de dissociação da molécula de DMPT sobre a superfície dopada com Al (V_{Al}) forneceram importantes resultados. A partir da estrutura de adsorção mostrada na Figura 26A, não foi possível convergir o cálculo para uma estrutura que representasse uma estrutura dissociada. Por outro lado, as Figuras 31A, B e C mostram os outros possíveis intermediários da dissociação. De acordo com as estruturas da adsorção discutidas no item 5.2.1, pág.73, foi calculada a variação da energia eletrônica no processo dissociativo e, dentre as estruturas analisadas, foi selecionado o modelo energeticamente mais estável.

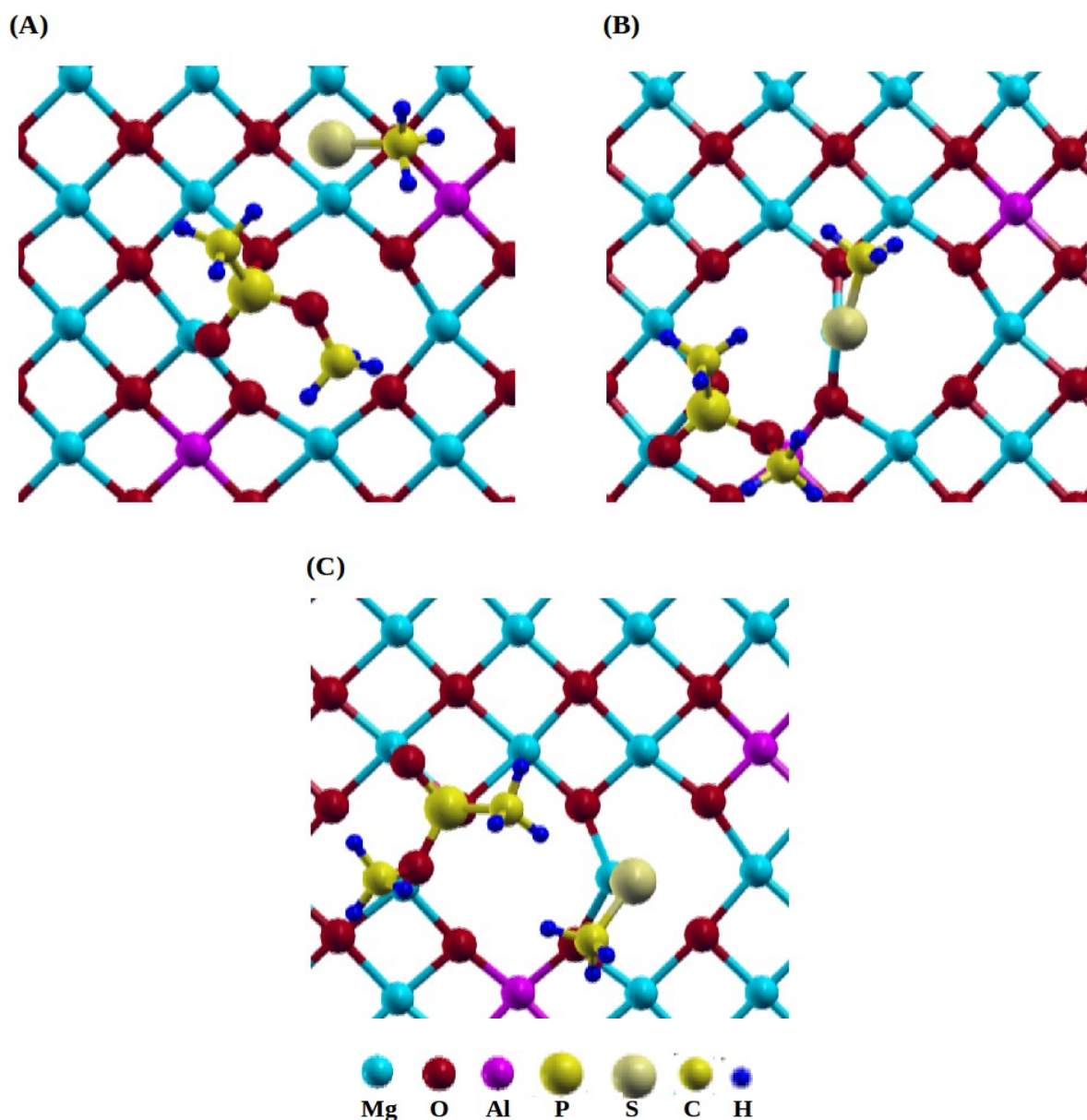


Figura 31 – Principais configurações estruturais para o composto DMPT dissociado na superfície de MgO(001) dopada com Al (V_{Al}).

Portanto, de acordo com as reações elementares R1 e R2, os modelos de superfície de MgO(001) utilizados para os processos de adsorção e dissociação da molécula de DMPT foram o de terraço com os sítios Mg_5^{2+} e O_5^{2-} e dopado com Al. Para o terraço de MgO(001), a superestrutura MgO:DMPT e o intermediário I2T são mostrados nas Figuras 32A e B, respectivamente. De acordo com o critério da diferença de energia eletrônica, para os modelos de superfície dopada com Al optou-se por aqueles obtidos nas Figuras 26D e 31C, que representam respectivamente a superestrutura MgO:DMPT (Figura 32C) e o intermediário I2D (Figura 32D). Para I2D, as distâncias d_{P-S} , d_{P-O_S} , d_{O_2-Mg} e d_{S-Mg} foram calculadas em 5,00; 1,60; 2,22 e 2,45 Å, respectivamente. Assim, a partir dessas estruturas, foram feitas a análise termodinâmica e o cálculo das barreiras reacionais desse processo dissociativo.

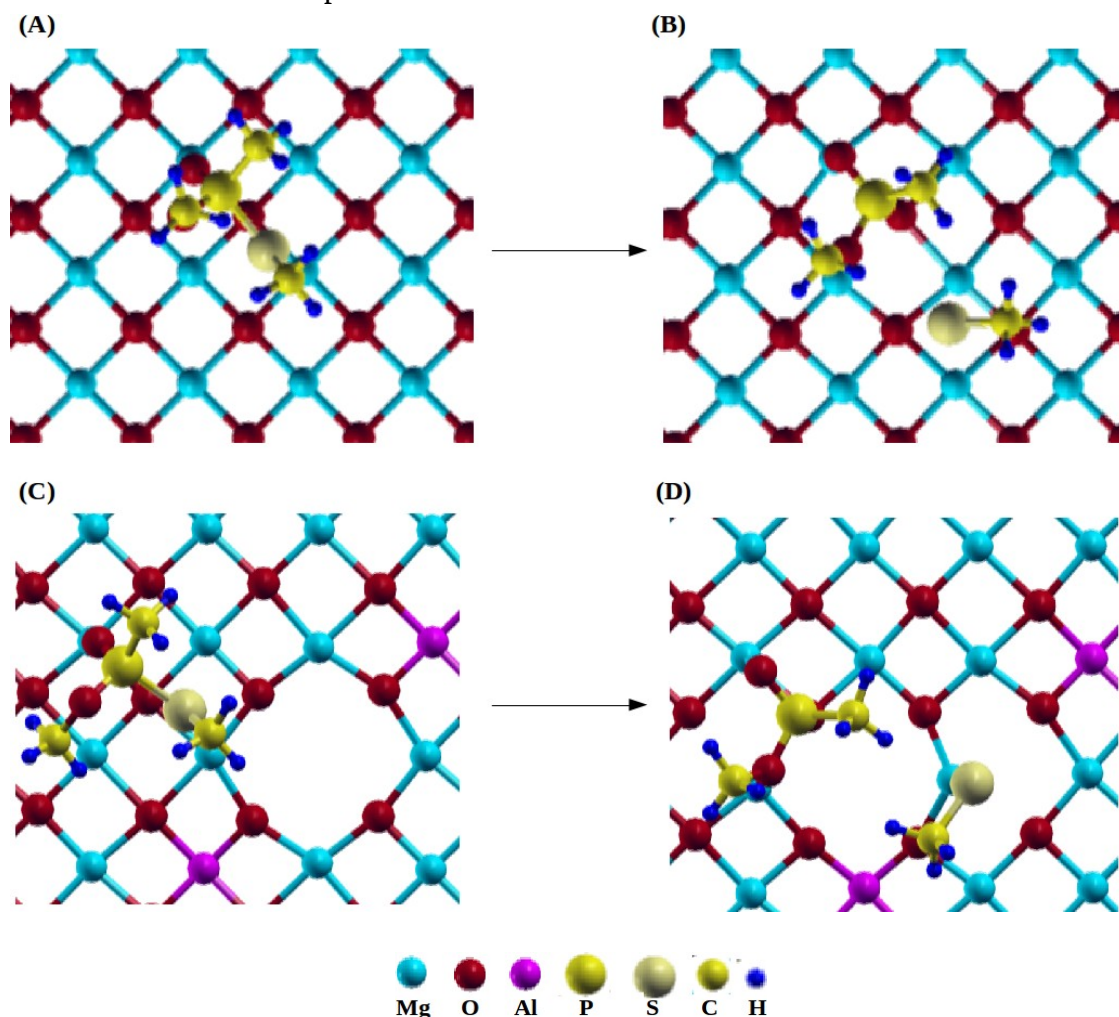


Figura 32 – Processo de dissociação pela quebra da ligação neurotóxica P-S do composto DMPT nos modelos de superfícies de MgO(001) sem defeitos e dopado com Al: (A) DMPT adsorvido no terraço, (B) intermediário I2T, (C) DMPT adsorvido na superfície dopada com Al, e (D) intermediário I2D.

Foi feita a análise termodinâmica para a reação elementar R2 de dissociação do composto DMPT na superfície de MgO(001), com o modelo de terraço (R2T) e dopada com Al (R2D) (Tabela VI). Em ambos modelos de superfícies de MgO(001) sem defeitos e dopada, a reação de dissociação é espontânea ao longo de toda a faixa de temperatura analisada, de 100 à 600 K (Figura 33). Em princípio, com relação ao processo de adsorção, esses resultados indicam que a dissociação da molécula de DMPT na superfície MgO(001) é a etapa que controla a decomposição química do composto e, conseqüentemente, determina a estabilidade do produto formado pela quebra da ligação neurotóxica P-S. Já em relação a simples hidrólise (H1), o intermediário gerado pela reação de dissociação R2 deve ser energeticamente menos estável para evitar a acumulação dos fragmentos dissociados na superfície de MgO(001). Nesse sentido, o intermediário I2D formado pela superfície dopada com Al na reação elementar R2, além de favorecer a quebra da ligação P-S, tende a produzir os fragmentos dissociados termodinamicamente menos estáveis (Figura 33).

Tabela VI – Análise termodinâmica para a reação elementar R2 de dissociação (Diss.) do composto DMPT na superfície de MgO(001), com o modelo de terraço (R2T) e dopada com Al (R2D). As variações da energia vibracional (ΔE^{vib}), da contribuição entrópica vibracional ($-T\Delta S^{\text{vib}}$), da contribuição entálpica (ΔH) e da energia livre de Gibbs (ΔG) estão em kJ/mol.

Diss.	T (K)	ΔE^{vib}	$-T\Delta S^{\text{vib}}$	ΔH	ΔG
R2T	100	1,2	-4,0	-42,0	-50,0
	150	1,9	-6,8	-41,3	-48,1
	200	2,4	-9,7	-40,8	-50,5
	250	2,8	-12,6	-40,4	-53,0
	298	3,1	-15,3	-40,1	-55,4
	300	3,1	-15,4	-40,1	-55,5
	350	3,4	-18,3	-39,8	-58,1
	400	3,7	-21,2	-39,5	-60,7
	450	4,0	-24,2	-39,2	-63,4
	500	4,4	-27,2	-38,9	-66,1
	550	4,7	-30,3	-38,5	-68,9
	600	5,0	-33,4	-38,2	-71,6
R2D	100	0,3	-0,4	-21,8	-22,2
	150	0,2	-0,6	-21,9	-22,4
	200	-0,1	-0,4	-22,2	-22,6
	250	-0,6	0,1	-22,7	-22,6
	298	-1,1	0,6	-23,2	-22,6
	300	-1,1	0,7	-23,2	-22,6
	350	-1,7	1,4	-23,8	-22,4
	400	-2,3	2,2	-24,3	-22,2
	450	-2,8	3,0	-24,9	-21,9
	500	-3,3	3,9	-25,4	-21,5
	550	-3,9	4,9	-25,9	-21,1
	600	-4,3	5,8	-26,4	-20,6

- Para R2T, as variações da energia eletrônica (ΔE_{R2T}^{ele}) e da energia de ponto zero (ΔE_{R2T}^{ZPE}) são -43,2 e 0,0 kJ/mol, respectivamente.
- Para R2D, ΔE_{R2D}^{ele} e ΔE_{R2D}^{ZPE} são -20,5 e -1,6 kJ/mol, respectivamente.
- Em todos os casos, ΔG é igual a variação da energia livre de Helmholtz (ΔA) e ΔH é igual a variação da energia interna (ΔU) porque o termo $p\Delta V$ pode ser ignorado em sólidos.

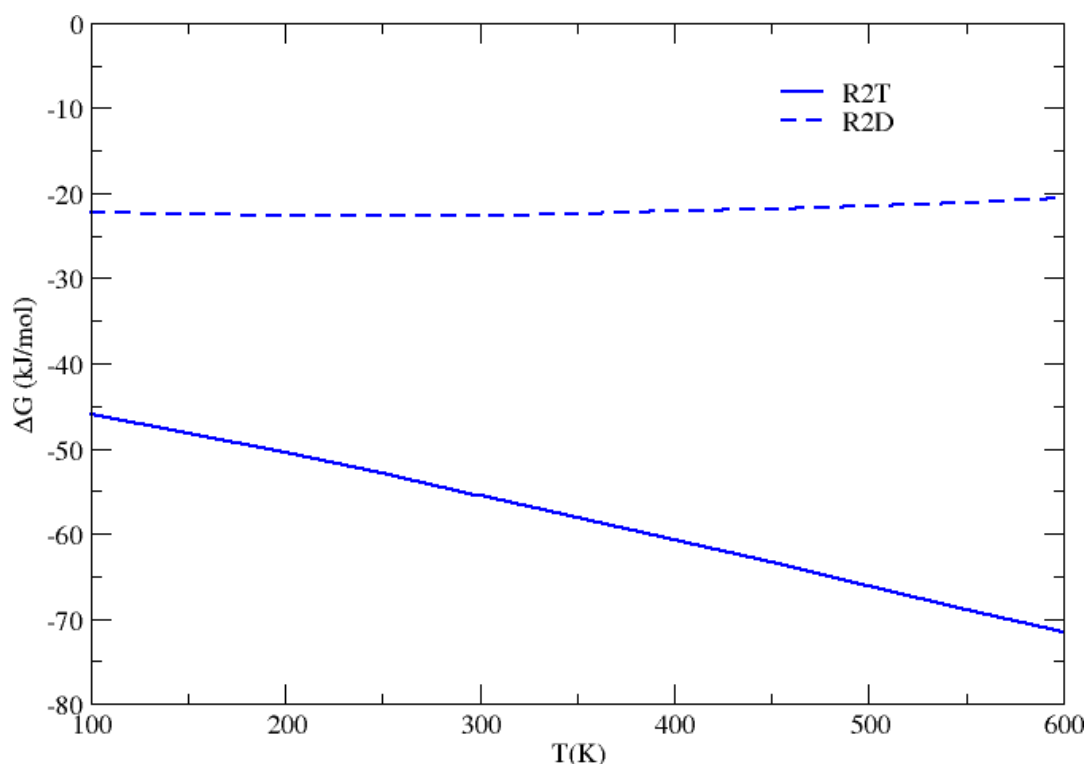


Figura 33 - Variação da energia livre de Gibbs para o processo de dissociação do composto DMPT no terraço (ΔG_{R2T}) e na superfície de MgO(001) dopada com Al (ΔG_{R2D}), de acordo com a reação elementar R2.

Ao fazer a soma $\Delta G^{soma} = \Delta G_{R1} + \Delta G_{R2}$ pôde-se determinar a variação da energia livre de Gibbs da reação de adsorção e consequente dissociação para a molécula de DMPT sobre a superfície de MgO(001). Estes resultados foram comparados com o ΔG_{HI} da reação de hidrólise da molécula de DMPT, para verificar em que temperatura o processo dissociativo irá formar um intermediário menos estável em relação aos produtos HOPO(CH₃)(OCH₃) (P1) e HSCH₃ (P2), o que é desejável em um processo catalítico.

De acordo com esses resultados, a variação da energia livre de Gibbs para a soma de $\Delta G_{R1T} + \Delta G_{R2T}$ (ΔG_T^{soma}) no terraço de MgO(001) é espontânea em toda a faixa de temperatura estudada, 100-600 K (Figura 34). Contudo, mesmo que em temperatura ambiente o ΔG_T^{soma} tenha sido calculado em -42,1 kJ/mol, somente a partir de 500 K a formação do intermediário I2T no terraço de MgO(001) é termodinamicamente menos estável do que os produtos P1 e P2 (Figura 34).

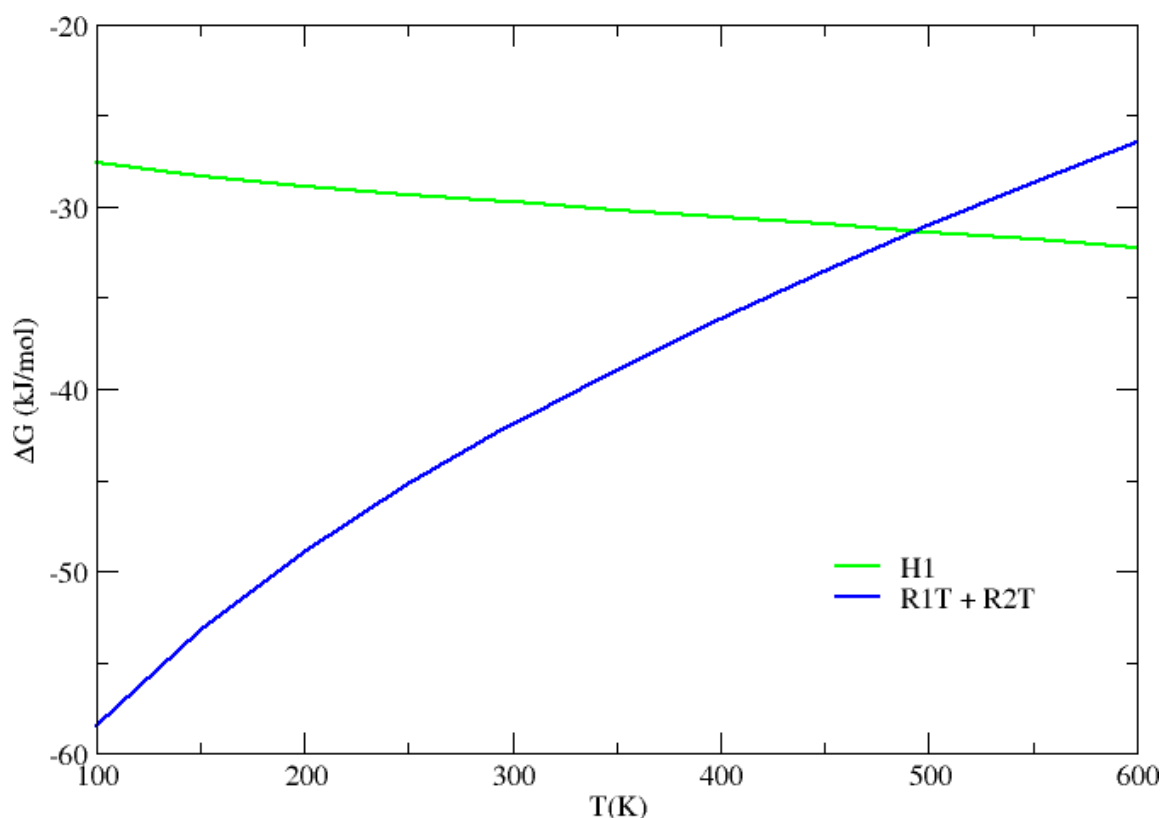


Figura 34 - Variação da energia livre de Gibbs para a soma dos processos de adsorção e dissociação do composto DMPT no terraço (ΔG_T^{soma}) da superfície de MgO(001). O ΔG_{H1} da hidrólise do composto DMPT é utilizado para comparação.

No caso da superfície de MgO(001) dopada com Al, a variação da energia livre de Gibbs obtida pela soma de $\Delta G_{R1D} + \Delta G_{R2D}$ (ΔG_D^{soma}) também é espontânea em toda a faixa de temperatura estudada, 100-600 K (Figura 35). Neste caso, os cálculos termodinâmicos da hidrólise H1 são da supercélula que foi utilizada para descrever a superfície de MgO(001) dopada com Al. Especificamente em temperatura ambiente, $\Delta G_D^{soma} = -37,6$ kJ/mol. Por outro lado, o intermediário I2D é termodinamicamente menos estável do que os produtos de H1 em temperaturas abaixo de 500 K. Em outras palavras, a partir de aproximadamente 335 K o composto DMPT já pode ser decomposto pela quebra da ligação P-S nesses sítios representados pela dopagem com Al e os fragmentos dissociados tendem a não permanecer acumulados na superfície. Portanto, pelos valores de ΔG_T^{soma} e ΔG_D^{soma} o processo de dissociação do composto DMPT na superfície de MgO(001), representada pela reação elementar R2, é a etapa determinante para a espontaneidade termodinâmica na quebra da ligação P-S. Contudo, em relação ao terraço de MgO(001), a hidrólise catalítica dessa molécula na superfície do óxido é favorecida em uma temperatura muito mais próxima da temperatura ambiente nos sítios representados pela dopagem com Al.

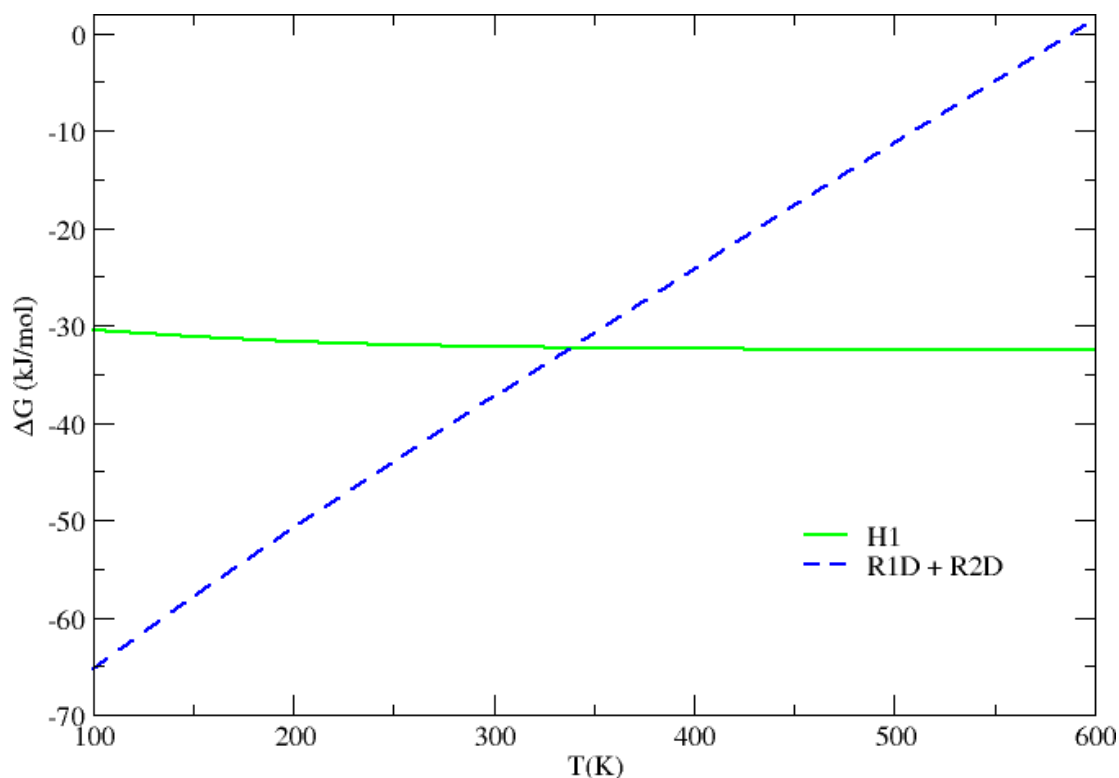


Figura 35 - Variação da energia livre de Gibbs para a soma dos processos de adsorção e dissociação do composto DMPT na superfície de MgO(001) dopada com Al (ΔG_D^{soma}). O ΔG_{H1} da hidrólise do composto DMPT é utilizado para comparação.

Alguns resultados experimentais de LI *et al.* (LI, 1991; LI, 1992), para a decomposição de DMMP em MgO, estabelecem que as principais ligações dessa molécula são quebradas e favorecem a dessorção a partir de aproximadamente 443 K em presença de água. Por outro lado, mesmo permanecendo adsorvidos, em temperatura ambiente já se observa a formação dos fragmentos da decomposição da molécula de DMMP sobre o MgO (LI, 1991). De acordo com os resultados desta tese com a molécula de DMPT, os sítios de Mg_5^{2+} e O_5^{2-} do terraço de MgO(001) podem estar relacionados à decomposição do agente VX em temperaturas mais elevadas (500 K). Quando suportados por esses sítios, os íons $[SCH_3]^-$ e $[PO(CH_3)(OCH_3)]^+$ gerados são termodinamicamente mais estáveis. Em contrapartida, os sítios relacionados aos defeitos pontuais da dopagem com Al favorecem termodinamicamente a quebra da ligação P-S mais próximo da temperatura ambiente (335 K). Contudo, já que a dissociação da molécula de DMPT é a etapa determinante para a espontaneidade termodinâmica da sua hidrólise catalítica na superfície de MgO(001), a análise da barreira energética para a reação elementar R2 é essencial para verificar a cinética reacional desse processo.

ŠEČKUTĚ *et al.* (ŠEČKUTĚ, 2005) calcularam a solvólise das ligações P-S e P-O₁ e concluíram que ambas são cineticamente competitivas. Na superfície de MgO(001) não foi possível convergir uma estrutura que representasse adequadamente o processo dissociativo da ligação P-O₁. Também não foi obtida uma espontaneidade termodinâmica para a hidrólise dessa ligação, como discutido no item 5.1, pág.67. Portanto, a análise da barreira de reação para esse processo dissociativo foi descartada. Assim, foi discutido somente o processo dissociativo representado pela reação elementar R2 para a quebra de P-S, por meio dos modelos da superfície de MgO(001) sem defeitos e dopada com Al.

Em função da estabilidade termodinâmica dos intermediários I2T e I2D em relação aos produtos P1 e P2 da hidrólise do composto DMPT, foram calculadas as barreiras de energia eletrônica para a reação elementar R2 de acordo com cada modelo de superfície de MgO(001) proposto. No cálculo para o caminho de reação no processo de dissociação do composto DMPT a partir da molécula adsorvida na superfície, o intermediário I2T é energeticamente mais estável do que o reagente adsorvido (Figura 36). Nesse sentido reacional, a barreira energética foi calculada em 140,9 kJ/mol. Em contrapartida, a reconstituição da molécula de DMPT é desfavorecida, uma vez que esse processo inverso precisa transpor uma barreira de energia maior, de aproximadamente 179,3 kJ/mol.

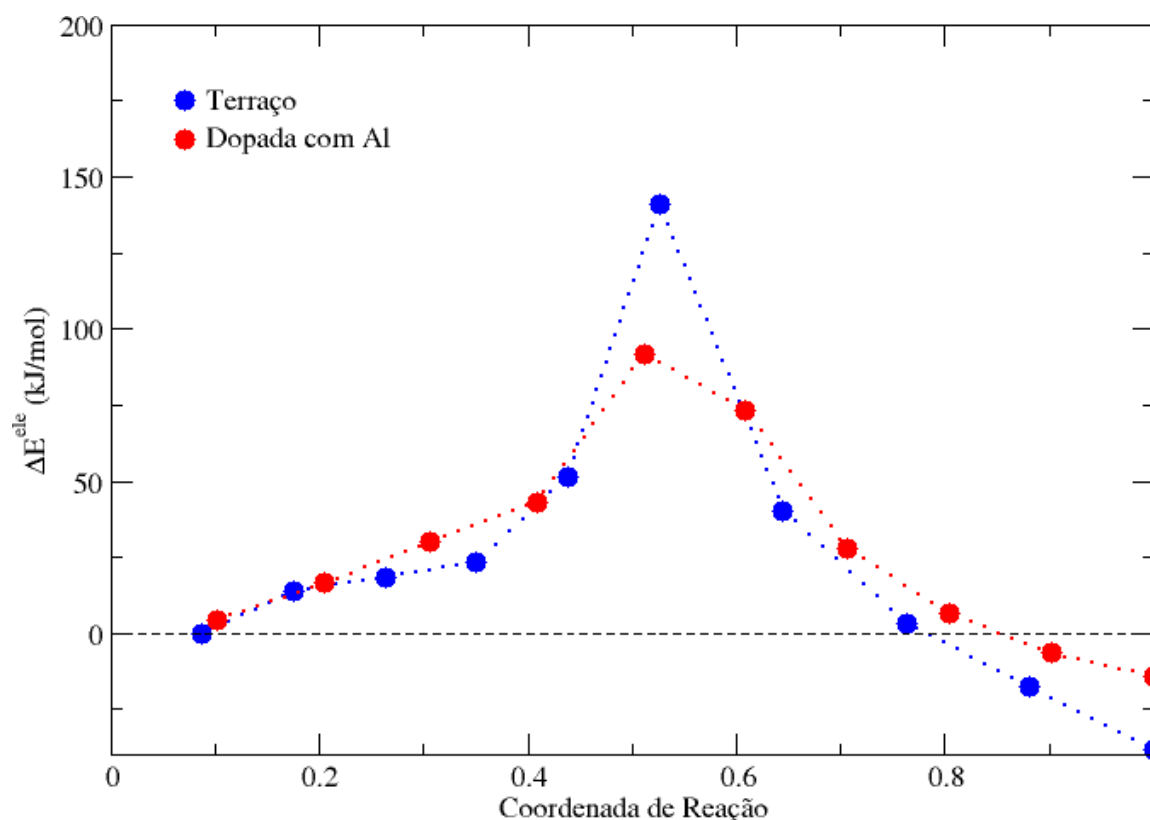


Figura 36 - Caminhos de reação calculados para a formação dos intermediários I2T e I2D a partir do processo de dissociação da molécula de DMPT no terraço e na superfície de MgO(001) dopada com Al, respectivamente. As barreiras reacionais são calculadas pela variação da energia eletrônica (ΔE^{ele}), de acordo com a reação elementar R2. A imagem inicial foi usada como referência e seu valor energético subtraído das demais imagens.

Da mesma forma que no terraço de MgO(001), o processo dissociativo nos sítios da superfície dopada também foi energeticamente favorecido (Figura 36). Contudo, a barreira energética dessa reação é aproximadamente 49,0 kJ/mol menor do que o mesmo processo nos sítios de Mg_5^{2+} e O_5^{2-} do terraço de MgO(001), ou seja, a reação de dissociação na superfície dopada com Al tem uma barreira cinética de 91,7 kJ/mol. Na reação reversa, por sua vez, é de 105,6 kJ/mol.

Com relação aos estados de transição calculados, as distâncias d_{P-S} , d_{P-O_S} , d_{O_2-Mg} e d_{S-Mg} para o terraço são respectivamente de 2,36; 2,18Å; 2,00Å e 2,60 Å; enquanto que para a superfície dopada com Al são de 2,30; 1,83Å; 2,04Å e 2,59 Å, respectivamente. Na quebra da ligação P-S, foram encontrados números de onda da frequência vibracional imaginária de 210,9i e 240,9i cm^{-1} para os modelos de terraço e dopado com Al, respectivamente. Portanto, a diminuição da barreira cinética não afeta o estado de transição no modelo dopado em comparação com a superfície sem defeitos.

De acordo com todos os resultados apresentados para a dissociação do composto DMPT, os sítios de V_{Al} e O_4^{2-} relacionados à superfície de MgO(001) dopada com Al são mais seletivos para a quebra da ligação neurotóxica P-S do que a superfície sem defeitos. A taxa de reação catalítica depende da estabilidade energética do intermediário em relação ao produto final (CHORKENDORFF, 2007). Portanto, pelo fato do intermediário I2D ser energeticamente menos estável do que os produtos P1 e P2 da reação global de hidrólise e diminuir a barreira reacional em relação ao mesmo processo para a formação do intermediário I2T, a taxa de reação na região da superfície de MgO(001) dopada com Al pode ser cataliticamente mais favorecida do que naquela sem defeitos. Contudo, a hidrólise da molécula de DMPT está também diretamente relacionada ao processo de hidroxilação/protonação da superfície de MgO(001), que será discutida no item 5.3 a seguir, pág.94.

5.3 – ADSORÇÃO E DISSOCIAÇÃO DE MOLÉCULAS DE ÁGUA, E MIGRAÇÃO DOS ÍONS H⁺ E OH⁻ NA SUPERFÍCIE DE MgO(001)

5.3.1 – Adsorção de uma única molécula de água nos sítios da superfície de MgO(001) sem defeitos

A adsorção de moléculas de água é um processo precursor à formação dos grupos hidroxila e próton na superfície de MgO(001), que pode ser representada pela reação elementar R3. Como visto no item 1.2.3, pág.19, muitos estudos já reportam que uma única molécula de água se dissocia espontaneamente em defeitos pontuais do MgO, mas que a consequente migração de prótons depois desse tipo de dissociação é energeticamente desfavorável. Por outro lado, pouco se sabe sobre a etapa inicial de hidroxilação/protonação e a migração dos íons H⁺ e OH⁻ no terraço de MgO(001) sem defeitos. Assim, nessa parte do trabalho, foi estudada a adsorção e dissociação de moléculas de água e a migração dos íons H⁺ e OH⁻ nos sítios dos modelos propostos para a superfície de MgO(001) sem defeitos e dopada com Al.



Após a interação com a superfície, a molécula de H₂O pode permanecer adsorvida na forma molecular ou se dissociar nos fragmentos H⁺ e OH⁻. Contudo, em contraste com a molécula de DMPT, os processos de adsorção e dissociação de moléculas de água competem entre si. Como a molécula de água tende a ser um melhor doador de carga eletrônica do que os sítios básicos de Lewis pentacoordenados do terraço de MgO(001), o processo adsorptivo não dissociativo prevalece. Mas, o processo dissociativo é energeticamente favorável quando há interação intermolecular de H₂O. Assim, na realidade, a reação elementar R3 contém simultaneamente duas partes: 1) a adsorção da molécula de água a partir da molécula livre e da superfície isolada; e 2) a dissociação da molécula de água pela quebra da ligação O-H a partir da molécula já adsorvida na superfície.

Para a adsorção de uma única molécula de água no terraço de MgO(001), não foi possível convergir qualquer mínimo local na superfície de potencial que corresponda às formas iônicas OH⁻ e H⁺ quimissorvidas nos sítios de primeiros vizinhos de Mg₅²⁺ e O₅²⁻, respectivamente. Portanto,

como o esperado, a adsorção de uma única molécula de água não conduz ao processo dissociativo, porque o próton tende a ser atraído mais fortemente pela hidroxila do que pelo sítio O_5^{2-} superficial. Apesar disso, o átomo de oxigênio da molécula de água não dissociada (O_a) interage com o sítio de Mg_5^{2+} .

Há uma pequena distorção geométrica devido à essa adsorção, o que conduz à formação de diferentes ligações O_a -H da mesma forma que os resultados da literatura que utilizam modelos de *clusters* (WANG, 2004) ou *slabs* com condições de contorno periódicas (CHO, 2000). O grupo OH⁻ que interage com a superfície tem a uma distância internuclear d_{O_a-H} de 1,01 Å, enquanto que a outra distância d_{O_a-H} é igual a 0,97 Å (Figura 37A). Esta distância, por sua vez, é semelhante ao resultado calculado nesta tese para a molécula de água livre. Portanto, uma molécula de água pode interagir quimicamente com a superfície de MgO(001), ainda que não se dissocie.

De acordo com as densidades de carga dos sistemas $H_2O + MgO$, H_2O livre e a superfície de MgO(001) isolada, respectivamente representadas por $\rho[MgO(001):H_2O]$ (Figura 37B), $\rho[H_2O]$ (Figura 37C) e $\rho[MgO(001)]$ (Figura 37D), foi calculada a diferença de densidade de carga $\Delta\rho_{1H_2O}$ (Figura 37E), descrita pela equação (44) no item 4.3.1, pág.56. Por analogia, essas figuras são capazes de explicar também as equações (45) e (46) descritas no item 4.3.1, pág.56. Estas, por sua vez, se referem respectivamente às diferenças de densidade de carga eletrônica para a dissociação parcial de duas e três moléculas de água e que serão vistas nas próximas seções.

Ainda com relação a Figura 37E, concluiu-se que a H_2O se quimissorve na superfície por haver densidade de carga eletrônica na interface entre a molécula de água adsorvida e o terraço de MgO(001). A redistribuição de cargas em todos os átomos da molécula e no átomo de oxigênio da superfície indica que a molécula de água adsorvida modifica o ambiente eletrônico superficial e, mesmo que não haja dissociação, se quimissorve na superfície da mesma forma que os resultados teóricos de WANG *et al.* com *clusters* no nível de teoria Hartree-Fock mostraram (WANG, 2004). Contudo, essa interação química interfacial não é termodinamicamente estável, como será mostrado a seguir.

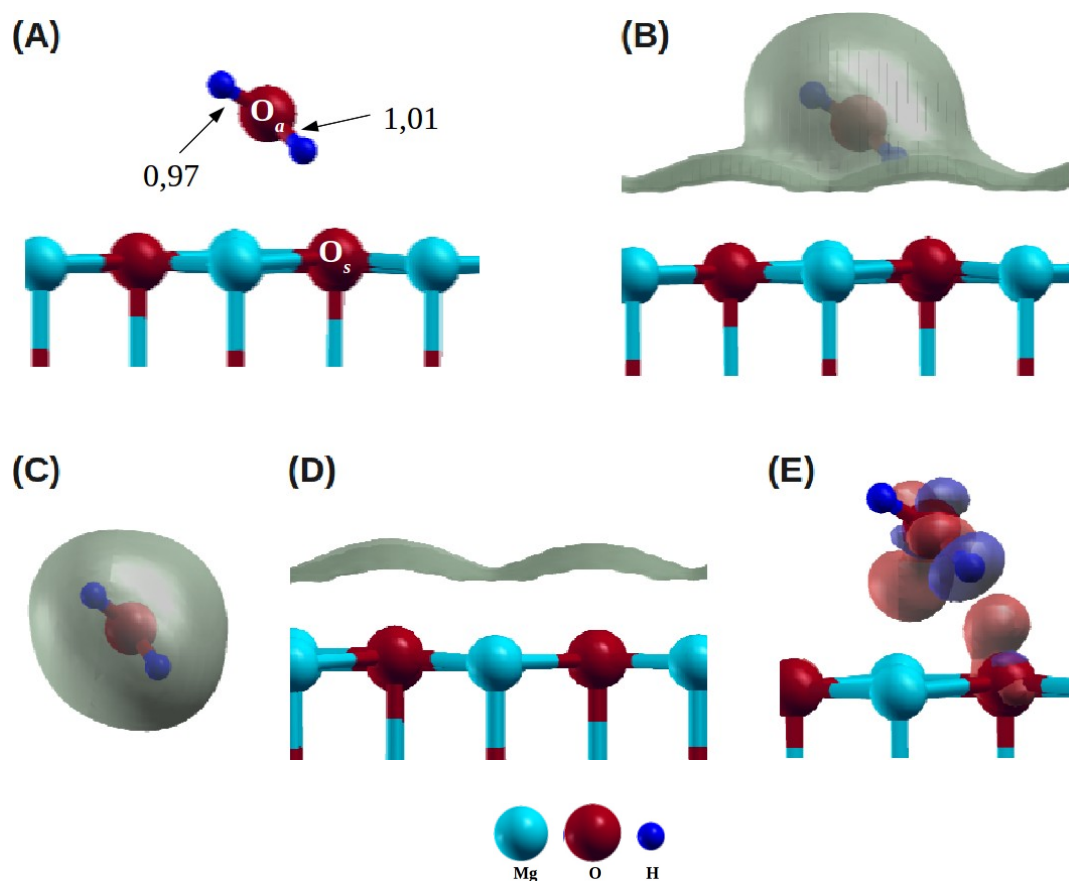


Figura 37 – Adsorção de uma única molécula de água no terraço de MgO(001). (A) Parâmetros geométricos das distâncias d_{O_a-H} em Å, na qual O_a e O_s são os átomos de oxigênio da molécula de água não dissociada e da superfície, respectivamente. Densidades carga eletrônica para os sistemas (B) $H_2O + MgO$, (C) H_2O livre, (D) superfície de MgO(001) isolada e (E) $\Delta\rho$ $1H_2O$ na interface entre uma única molécula de água e a superfície de terraço de MgO sem defeitos. As cores cinza, azul e vermelha indicam a densidade de carga total negativa e positiva, respectivamente.

Foi feita a análise termodinâmica para a adsorção de uma molécula de água na superfície de MgO(001) com o modelo de terraço (Tabela VII). A variação da energia livre de Gibbs calculada para esse processo no terraço ($\Delta G_{1\text{H}_2\text{O}}^{\text{ads}}$) indica que a quimissorção é espontânea até aproximadamente 270 K (Figura 38). Em temperatura ambiente (298 K), $\Delta G_{1\text{H}_2\text{O}}^{\text{ads}} = 4,4$ kJ/mol, e as contribuições entálpica ($\Delta H_{1\text{H}_2\text{O}}^{\text{ads}}$) e entrópica ($-T \Delta S_{1\text{H}_2\text{O}}^{\text{vib}}$) foram calculadas em -40,0 kJ/mol e 44,3 kJ/mol, respectivamente. Por isso, além de uma única molécula de água não se dissociar nos sítios pentacoordenados do terraço de MgO(001), sua quimissorção é termodinamicamente estável somente abaixo da temperatura ambiente.

O valor de $\Delta H_{1\text{H}_2\text{O}}^{\text{ads}}$ foi essencial para subtrair a energia relacionada à interação molécula-superfície e, assim, determinar as energias das interações intermoleculares nos processos de adsorção do dímero e do trímero de moléculas de água que serão vistos posteriormente. Por outro lado, mesmo que uma molécula de água não se dissocie espontaneamente, é possível estabilizar os íons H^+ e OH^- isolados na superfície de MgO(001) sem defeitos. Este posicionamento evitou a possível regeneração da H_2O e nos possibilitou determinar as barreiras de migração do próton e da hidroxila.

Tabela VII – Análise termodinâmica para a adsorção (Ads.) de uma molécula de água na superfície de MgO(001) com o modelo de terraço. As variações da energia vibracional (ΔE^{vib}), da contribuição entrópica vibracional ($-T\Delta S^{\text{vib}}$), da energia interna (ΔU), da contribuição entálpica (ΔH), da energia livre de Helmholtz (ΔA) e da energia livre de Gibbs (ΔG) estão em kJ/mol.

Ads.	T (K)	ΔE^{vib}	$-T\Delta S^{\text{vib}}$	ΔU	ΔH	ΔA	ΔG
1H ₂ O	100	-1,5	14,7	-39,1	-39,9	-24,4	-25,2
	150	-1,4	22,4	-39,0	-40,2	-16,5	-17,8
	200	-1,0	30,0	-38,6	-40,3	-8,6	-10,3
	250	-0,5	37,3	-38,1	-40,2	-0,7	-2,8
	298	0,2	44,3	-37,5	-40,0	6,8	4,4
	300	0,2	44,5	-37,4	-40,0	7,1	4,6
	350	1,0	51,6	-36,7	-39,6	14,9	12,0
	400	1,8	58,5	-35,8	-39,1	22,7	19,4
	450	2,7	65,3	-34,9	-38,6	30,4	26,6
	500	3,7	72,0	-33,9	-38,1	38,0	33,9
	550	4,7	78,5	-32,9	-37,5	45,6	41,0
	600	5,8	85,0	-31,9	-36,9	53,1	48,1

- Foram consideradas a soma das contribuições vibracional, rotacional e translacional e o termo pV para a molécula de água livre.
- As variações da energia eletrônica ($\Delta E_{1\text{H}_2\text{O}}^{\text{ele}}$) e da energia de ponto zero ($\Delta E_{1\text{H}_2\text{O}}^{\text{ZPE}}$) são -47,8 e 10,2 kJ/mol, respectivamente.

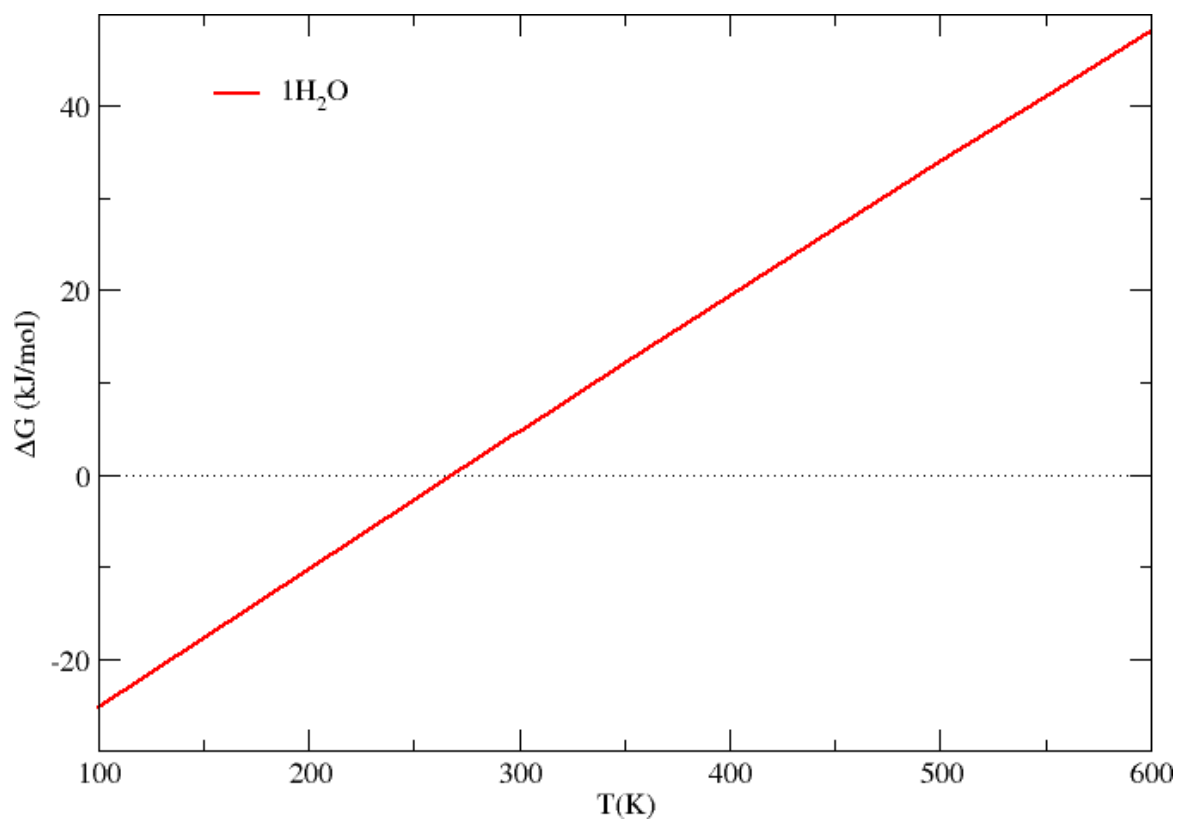


Figura 38 - Variação da energia livre de Gibbs ($\Delta G_{1H_2O}^{ads}$) para a reação de quimissorção não dissociativa de uma única molécula de água no terraço de MgO(001).

5.3.2 – Migração dos íons H^+ e OH^- na superfície de $MgO(001)$ sem defeitos e dopada com Al

Como visto anteriormente, a quimissorção de uma única molécula de água na superfície de $MgO(001)$ sem defeitos não conduz à sua dissociação. Contudo, foi possível estabilizar a estrutura de uma única molécula de água dissociada pelas distâncias entre o próton e a hidroxila na superfície que, conseqüentemente, permanecem isolados um em relação ao outro. Particularmente, foram usadas as distâncias de 4,70 e 6,30 Å entre os íons H^+ e OH^- que correspondem aos possíveis sítios para a estabilização de uma única molécula de água dissociada sobre o terraço de $MgO(001)$. Como não há regeneração da molécula de água nessas distâncias, foi possível calcular a migração do próton e da hidroxila. Para isso, utilizamos como reagente a estrutura representada pela distância de 4,7 Å entre os íons H^+ e OH^- (Figura 39A). A partir dela, os produtos da migração do próton e da hidroxila são representados pela distância de 6,30 Å, respectivamente mostrados nas Figuras 39B e C.

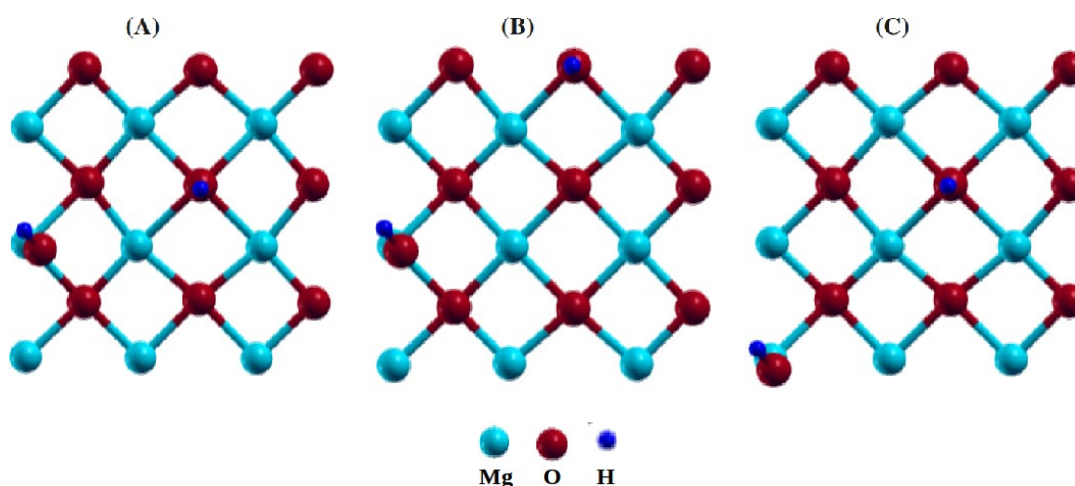


Figura 39 – Processo de migração do próton e da hidroxila a partir da estabilização desses íons isolados um em relação ao outro no terraço de $MgO(001)$. (A) reagente representado pela distância de 4,7 Å entre os íons H^+ e OH^- , (B) produto da migração do próton representado pela distância de 6,30 Å entre os íons H^+ e OH^- , e (C) produto da migração da hidroxila representado pela distância de 6,30 Å entre os íons H^+ e OH^- .

A energia eletrônica de formação para os processos de migração do próton e da hidroxila foram calculados em 18,3 kJ/mol. Este valor foi igual para ambos os casos porque as estruturas otimizadas e mostradas nas Figuras 39B e C são as mesmas. No entanto, a partir do reagente (Figura 39A), essas estruturas conduzem à diferentes caminhos de reação.

As barreiras de energia eletrônica para a migração dos dois íons não são favoráveis. Especificamente, as barreiras de reação direta e indireta para a migração do íon H^+ são de 129,1 e 118,9 kJ/mol, respectivamente (Figura 40A). No caso do grupo OH^- , as barreiras de reação direta e indireta foram calculadas em 23,5 e 5,1 kJ/mol, respectivamente (Figura 40B). Portanto, os íons H^+ e OH^- isolados, sem interações intermoleculares, resultam em migrações energeticamente desfavoráveis. Assim, pôde-se utilizar esses resultados como referência no estudo da influência das interações intermoleculares no processo de migração dos íons OH^- e H^+ nos sítios pentacoordenados da superfície de $MgO(001)$, visto mais adiante. Contudo, a partir da dissociação de uma molécula de água nos sítios do modelo de superfície de MgO dopada com Al, também utilizado na adsorção e dissociação da molécula tipo-VX, foi calculada a migração do H^+ para avaliar a influência dos sítios relacionados a defeitos pontuais nesse tipo de processo.

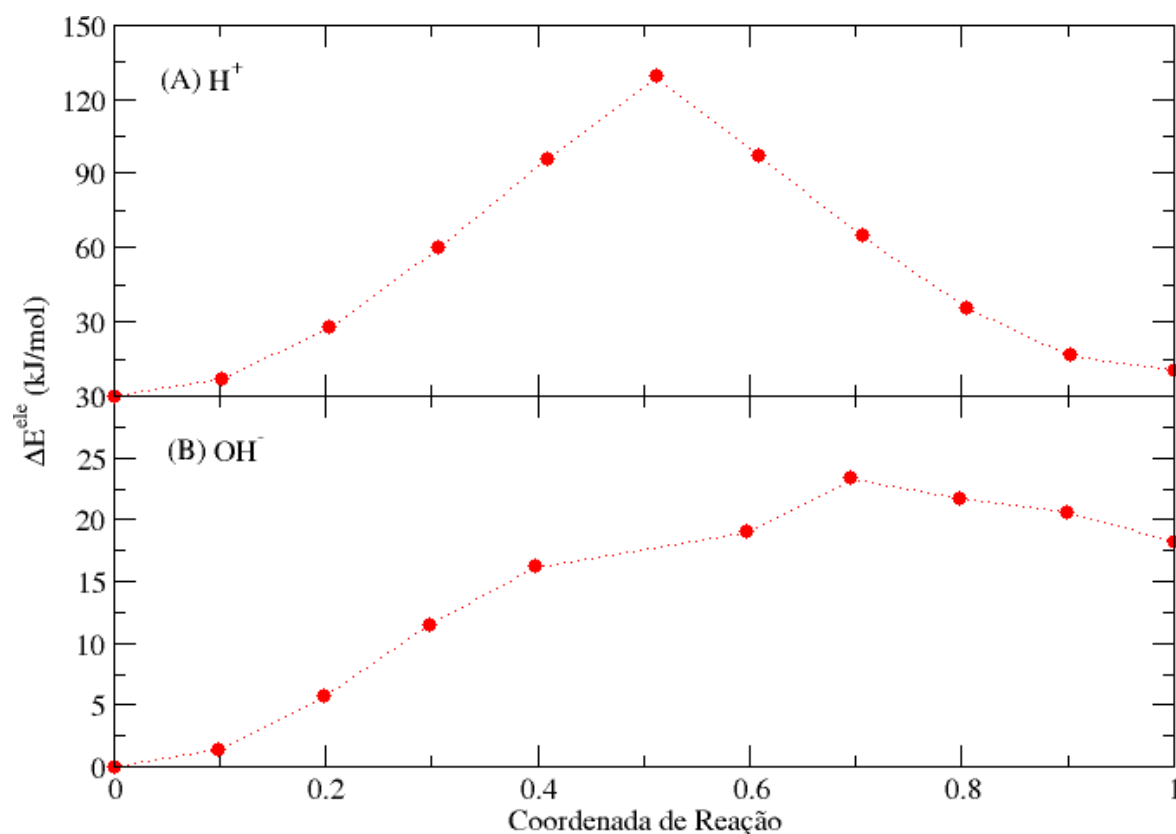


Figura 40 - Caminhos de reação calculados para o processo de migração do próton e da hidroxila a partir da estabilização desses íons no terraço de $MgO(001)$, com distâncias de 4,70 e 6,30 Å entre eles. (A) migração do próton e (B) migração da hidroxila. A barreira reacional é calculada pela variação da energia eletrônica (ΔE^{ele}). A imagem inicial foi usada como referência e seu valor energético subtraído das demais imagens.

O processo de quimissorção dissociativa de moléculas de água é espontâneo em defeitos superficiais de baixa coordenação (LANGEL, 1994; LANGEL, 1995; ANCHELL, 1996; GILLAN, 1996; ALMEIDA, 1998; CHIZALLET, 2006). Portanto, a partir da estrutura de uma molécula de água dissociada no modelo de superfície de MgO dopada com Al utilizada neste trabalho (Figura 41A), foram propostos dois possíveis caminhos de migração para o próton. Os possíveis produtos 1 e 2 são representados respectivamente na migração do íon H^+ de um sítio de O_4^{2-} à um outro O_4^{2-} próximo (Figura 41B) e de um sítio de O_4^{2-} à um outro O_4^{2-} distante (Figura 41C).

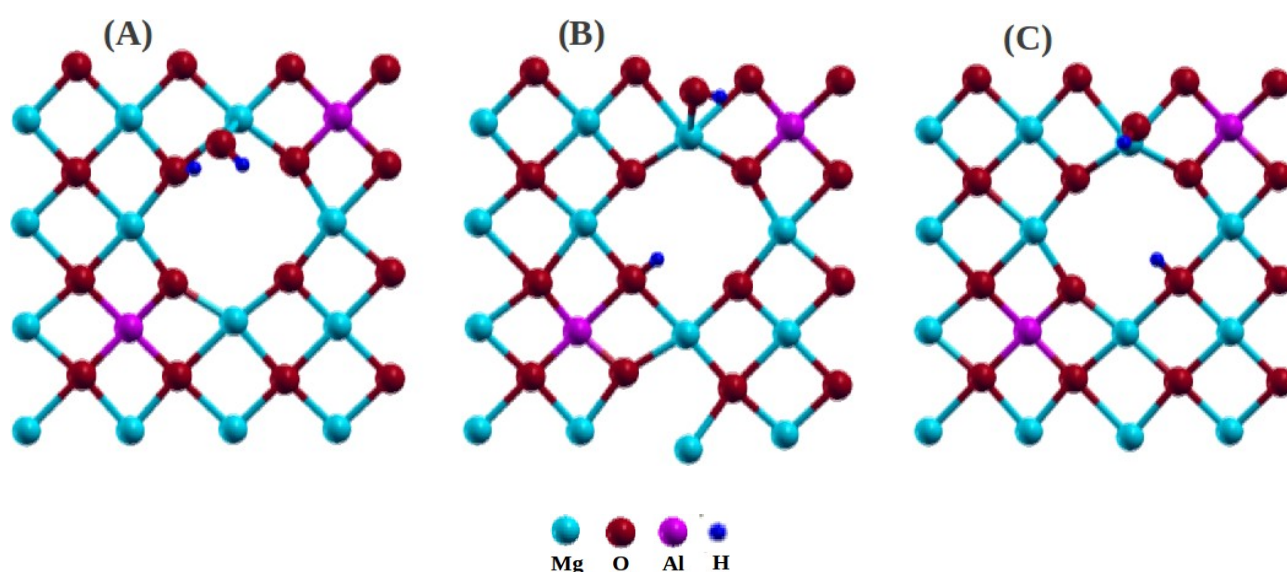


Figura 41 – Processo de migração do próton a partir da estrutura de uma molécula de água dissociada no modelo de superfície de MgO dopada com Al. (A) reagente representado por uma molécula de água dissociada, (B) possível produto 1 da migração do próton de um sítio de O_4^{2-} para um outro O_4^{2-} próximo e (C) possível produto 2 da migração do próton de um sítio de O_4^{2-} para um outro O_4^{2-} distante.

A partir da dissociação de uma molécula de água no modelo de superfície dopada com Al, as variações da energia eletrônica calculadas respectivamente em 76,5 e 60,0 kJ/mol nos processos de migração do próton para a formação dos produtos 1 e 2 não são favoráveis, assim como outros resultados teóricos no estudo da migração iônica em defeitos pontuais sobre a superfície de MgO(001) (COSTA, 2006).

Os resultados para o cálculo das barreiras de energia eletrônica resultam em migrações cineticamente desfavoráveis. Em particular, as barreiras de reação direta para os produtos 1 e 2 foram calculadas em 148,0 e 294,2 kJ/mol, respectivamente (Figuras 42A e B). Em contrapartida, as barreiras da reação indireta na formação dos produtos 1 e 2 foram calculadas respectivamente em 74,2 e 235,3 kJ/mol (Figuras 42A e B). Contudo, uma vez que as ligações de hidrogênio favorecem o processo de dissociação parcial de moléculas de água (CHO, 2000), o próximo passo foi estudar a influência dessas interações intermoleculares nos processos de dissociação de moléculas de água e migração dos íons H^+ e OH^- na superfície de MgO(001).

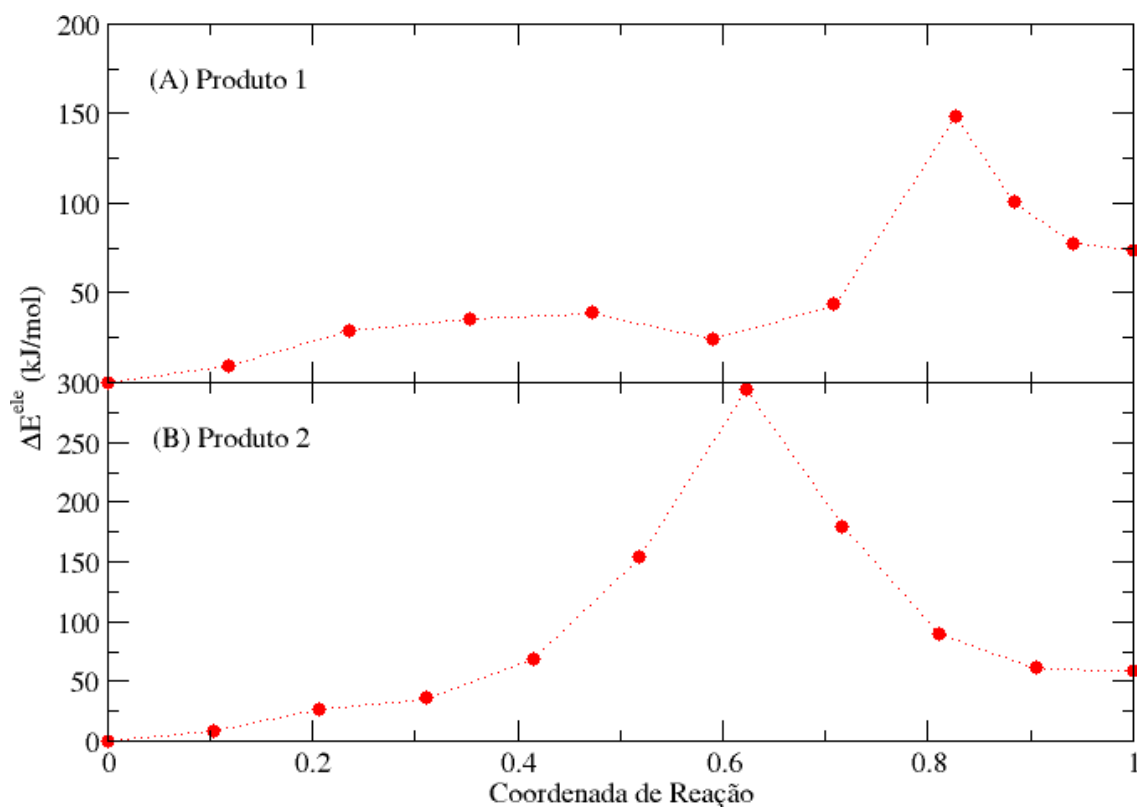


Figura 42 - Caminhos de reação calculados para o processo de migração do próton a partir da estrutura de uma molécula de água dissociada no modelo de superfície de MgO dopada com Al. (A) migração do próton para formar o produto 1 e (B) migração do próton para formar o produto 2. A barreira reacional é calculada pela variação da energia eletrônica (ΔE^{ele}). A imagem inicial foi usada como referência e seu valor energético subtraído das demais imagens.

5.3.3 – Quimissorção dissociativa parcial de duas moléculas de água nos sítios da superfície de MgO(001) sem defeitos

Filmes finos de MgO suportados por Ag já favorecem a quimissorção dissociativa de moléculas de água, e esse sistema é energeticamente mais estável (CARRASCO, 2010; HONKALA, 2010). Contudo, baseado na influência de ligações de hidrogênio no processo dissociativo de moléculas de água sobre a superfície de MgO não suportada (CHO, 2000; WANG, 2004), foi estudada a adsorção de aglomerados de H₂O na superfície de MgO(001) sem defeitos. Quando duas ou mais moléculas de H₂O quimissorvem na superfície do óxido há uma força atrativa mútua causada por ligações de hidrogênio intermoleculares. A intensidade dessas ligações de hidrogênio depende, principalmente, dos parâmetros estruturais e dos tipos de sítios superficiais (CHIZALLET, 2009). Assim, a interação entre moléculas de água pode conduzir a uma quimissorção dissociativa parcial, na qual algumas moléculas de água permanecem adsorvidas enquanto outras se dissociam nos íons H⁺ e OH⁻.

Especificamente no processo de quimissorção do dímero de moléculas de água a partir de duas H₂O livres e da superfície de MgO(001) isolada, os cálculos convergiram para a forma adsorvida da Figura 43. Há uma ligação de hidrogênio intermolecular de 2,01 Å entre as moléculas de água 1 e 2, e a molécula de água 1 é geometricamente semelhante ao resultado para a adsorção de uma única molécula de água. O grupo OH⁻ que interage com a superfície tem uma distância internuclear d_{O-H} de 1,03 Å, enquanto que a outra distância d_{O-H} é de 0,98 Å (Figura 43).

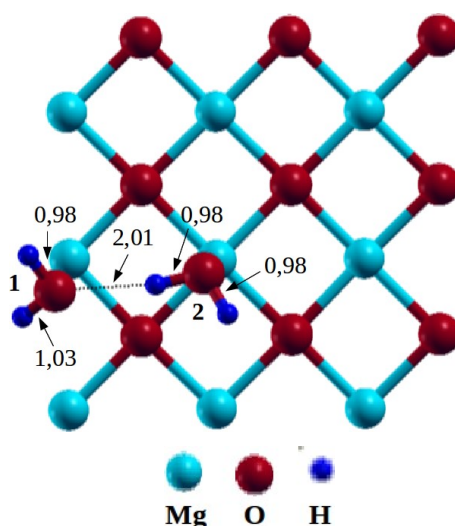


Figura 43 – Produto do processo de adsorção de um dímero de moléculas de água no terraço de MgO(001). As moléculas são diferenciadas pelos números 1 e 2 e as distâncias estão em Å.

Por outro lado, a molécula de água 2 possui um plano molecular paralelo à superfície, com distâncias $d_{Oa-H} = 0,98 \text{ \AA}$ (Figura 43). As duas moléculas de água 1 e 2 se adsorvem nos sítios de Mg_5^{2+} , com distâncias d_{Oa-Mg} aproximadamente iguais à 2,31 e 2,26 \AA , respectivamente. Com relação à quimissorção de uma única molécula de água, a interação química interfacial com duas moléculas de água é termodinamicamente mais estável.

Foi feita a análise termodinâmica para a adsorção de duas moléculas de água na superfície de MgO(001) com o modelo de terraço (Tabela VIII). O processo de adsorção molecular do dímero de moléculas de água é termodinamicamente espontâneo até aproximadamente 292 K (Figura 44). Para esse processo adsortivo em temperatura ambiente, a variação da energia livre de Gibbs ($\Delta G_{2H_2O}^{ads}$), e as contribuições entálpica ($\Delta H_{2H_2O}^{ads}$) e entrópica ($-T \Delta S_{2H_2O}^{vib}$) foram calculadas em 0,8; -44,1 e 44,9 kJ/mol, respectivamente. Especificamente, a ligação intermolecular tem entalpia de $2 \times (\Delta H_{2H_2O}^{ads} - \Delta H_{1H_2O}^{ads}) = -8,2 \text{ kJ/mol}$. Assim, a ligação de hidrogênio formada entre as moléculas de água co-adsorvidas contribui para aumentar a estabilidade termodinâmica da interação molecular no terraço de MgO(001) e interfere no subsequente processo de dissociação parcial.

Tabela VIII – Análise termodinâmica para a adsorção (Ads.) de duas moléculas de água na superfície de MgO(001) com o modelo de terraço. As variações da energia vibracional (ΔE^{vib}), da contribuição entrópica vibracional ($-T\Delta S^{\text{vib}}$), da energia interna (ΔU), da contribuição entálpica (ΔH), da energia livre de Helmholtz (ΔA) e da energia livre de Gibbs (ΔG) estão em kJ/mol.

Ads.	T (K)	ΔE^{vib}	$-T\Delta S^{\text{vib}}$	ΔU	ΔH	ΔA	ΔG
2H ₂ O	100	-1,6	14,8	-43,1	-44,0	-28,3	-29,1
	150	-1,5	22,7	-43,1	-44,5	-20,4	-21,6
	200	-1,2	30,4	-42,7	-44,4	-12,4	-14,0
	250	-0,7	37,9	-42,2	-44,3	-4,4	-6,4
	298	-0,1	44,9	-41,6	-44,1	3,3	0,8
	300	0,0	45,2	-41,6	-44,1	3,6	1,1
	350	0,7	52,3	-40,8	-43,7	11,5	8,6
	400	1,6	59,3	-40,0	-43,3	19,4	16,1
	450	2,5	66,2	-39,0	-42,8	27,2	23,4
	500	3,5	73,0	-38,1	-42,2	34,9	30,8
	550	4,5	79,7	-37,1	-41,6	42,6	38,0
	600	5,5	86,2	-36,0	-41,0	50,2	45,2

- Foram consideradas a soma das contribuições vibracional, rotacional e translacional e o termo pV para a molécula de água livre.
- As variações da energia eletrônica ($\Delta E_{2\text{H}_2\text{O}}^{\text{ele}}$) e da energia de ponto zero ($\Delta E_{2\text{H}_2\text{O}}^{\text{ZPE}}$) são -52,5 e 11,0 kJ/mol, respectivamente.

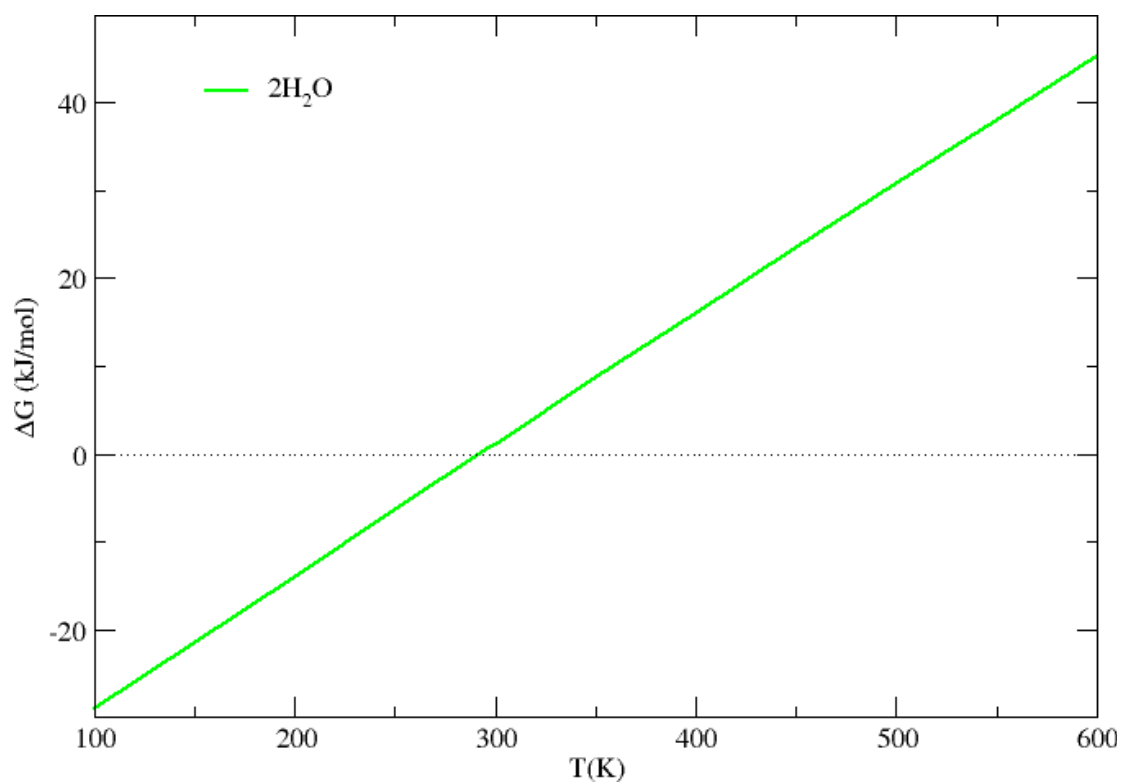


Figura 44 - Variação da energia livre de Gibbs ($\Delta G_{2H_2O}^{ads}$) para a reação de adsorção de um dímero de moléculas de água no terraço de MgO(001).

A Figura 45 mostra o produto de dissociação representado na reação elementar R3. Nesta estrutura, a molécula de água 2 está co-adsorvida enquanto que a outra se encontra na forma dissociada, com uma ligação de hidrogênio de 1,52 Å entre elas (Figura 45). Em relação ao dímero de moléculas de água adsorvidas (2,01 Å), essa ligação de hidrogênio intermolecular é menor. Os parâmetros geométricos para a molécula de água co-adsorvida são $d_{O\alpha-Mg} = 2,15$ Å e $d_{O\alpha-H} = 1,04$ e 0,97 Å. Contudo, a partir da molécula de água dissociada na superfície, o íon OH⁻ possui distância $d_{O\alpha-H} = 0,97$ Å. A distância entre os íons H⁺ e OH⁻ é de 1,60 Å (Figura 45). As distâncias $d_{O\alpha-Mg}$ e d_{H-Os} foram calculadas em 2,10 e 1,03 Å, respectivamente. Esses resultados geométricos sugerem que há a formação de um próton e uma hidroxila superficiais.

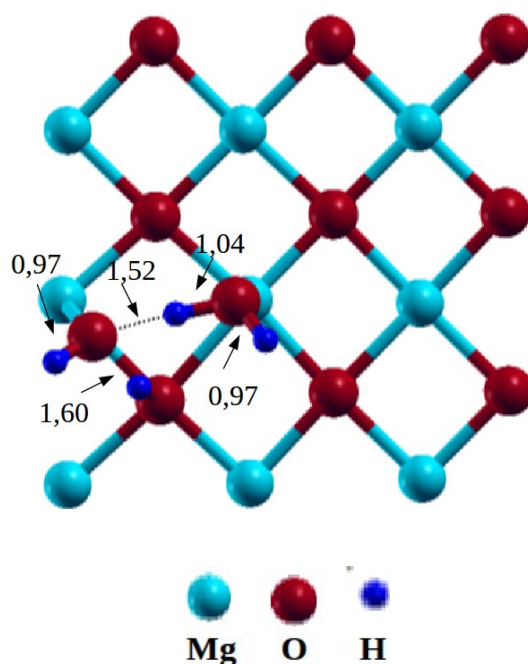


Figura 45 – Produto do processo de dissociação parcial de um dímero de moléculas de água para a formação de uma molécula de água co-adsorvida e os íons H⁺ e OH⁻ no terraço de MgO(001). As distâncias estão em Å.

De acordo com a análise de diferença de densidade de carga eletrônica $\Delta\rho_{2H_2O}$ (Figura 46), descrita pela equação (45) no item 4.3.1, pág.56, há uma transferência de carga a partir da hidroxila superficial formada. Esta carga eletrônica prossegue em direção à molécula de água co-adsorvida, que por sua vez, interage com a superfície. Ambas as interações intermolecular e superficial podem conduzir à quimissorção dissociativa parcial do dímero de moléculas de água, com a consequente formação de dois sítios hidroxilados na superfície de MgO(001) sem defeitos. Assim, este sistema tende a ser termodinamicamente mais estável do que o dímero de moléculas de água adsorvido nos sítios pentacoordenados do terraço de MgO(001), devido à interação entre a hidroxila e a molécula de água co-adsorvida.

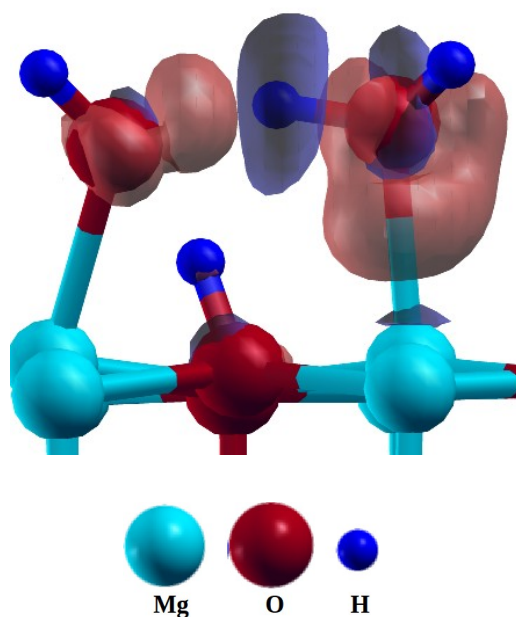


Figura 46 – Diferença de densidade de carga eletrônica $\Delta\rho_{2H_2O}$ no processo de quimissorção dissociativa parcial entre uma molécula de água co-adsorvida e a formação dos íons OH^- e H^+ na interface com o terraço de MgO(001). As cores azul e vermelha indicam a densidade de carga total, negativa e positiva, respectivamente.

Foi feita a análise termodinâmica para a dissociação parcial de duas moléculas de água na superfície de MgO(001) para o modelo de terraço, com a consequente formação dos íons H^+ e OH^- e de uma molécula de H_2O co-adsorvida (Tabela IX). A reação de dissociação parcial do dímero de H_2O no terraço de MgO(001) é espontânea em toda a faixa de temperatura analisada (100-600 K) (Figura 47). Especificamente em temperatura ambiente, a partir do dímero adsorvido, a variação da energia livre de Gibbs ($\Delta G_{2H_2O}^{diss}$), e as contribuições entálpica ($\Delta H_{2H_2O}^{diss}$) e entrópica ($-T \Delta S_{2H_2O}^{vib}$) foram calculadas em -15,7; -14,3 e -1,5 kJ/mol, respectivamente. Estes resultados mostram que o produto de dissociação parcial de duas moléculas de água é termodinamicamente mais estável que a estrutura adsorvida. Contudo, a ligação de hidrogênio e a interação com a superfície do óxido são novamente essenciais. Assim, como há a formação dos íons OH^- e H^+ superficiais, a dissociação parcial do dímero de H_2O pode ser representada pela reação elementar R3 proposta.

Tabela IX – Análise termodinâmica para a dissociação parcial (Diss.) de duas moléculas de água na superfície de MgO(001) para o modelo de terraço, com a consequente formação dos íons H^+ e OH^- e de uma molécula de H_2O co-adsorvida. As variações da energia vibracional (ΔE^{vib}), da contribuição entrópica vibracional ($-T\Delta S^{vib}$), da contribuição entálpica (ΔH) e da energia livre de Gibbs (ΔG) estão em kJ/mol.

Diss.	T (K)	ΔE^{vib}	$-T\Delta S^{vib}$	ΔH	ΔG
[H ⁺][OH ⁻][H ₂ O]	100	0,4	-0,6	-13,9	-14,5
	150	0,3	-1,0	-13,9	-14,9
	200	0,3	-1,3	-13,9	-15,2
	250	0,1	-1,4	-14,1	-15,5
	298	-0,1	-1,5	-14,3	-15,7
	300	-0,1	-1,5	-14,3	-15,7
	350	-0,3	-1,5	-14,4	-16,0
	400	-0,4	-1,6	-14,6	-16,2
	450	-0,7	-1,6	-14,7	-16,4
	500	-0,7	-1,7	-14,9	-16,5
	550	-0,8	-1,8	-14,9	-16,7
	600	-0,8	-1,9	-15,0	-16,9

- As variações da energia eletrônica ($\Delta E_{2H_2O}^{ele}$) e da energia de ponto zero ($\Delta E_{2H_2O}^{ZPE}$) são -9,8 e -4,4 kJ/mol, respectivamente.
- ΔG é igual a variação da energia livre de Helmholtz (ΔA) e ΔH é igual a variação da energia interna (ΔU) porque o termo $p\Delta V$ pode ser ignorado em sólidos.

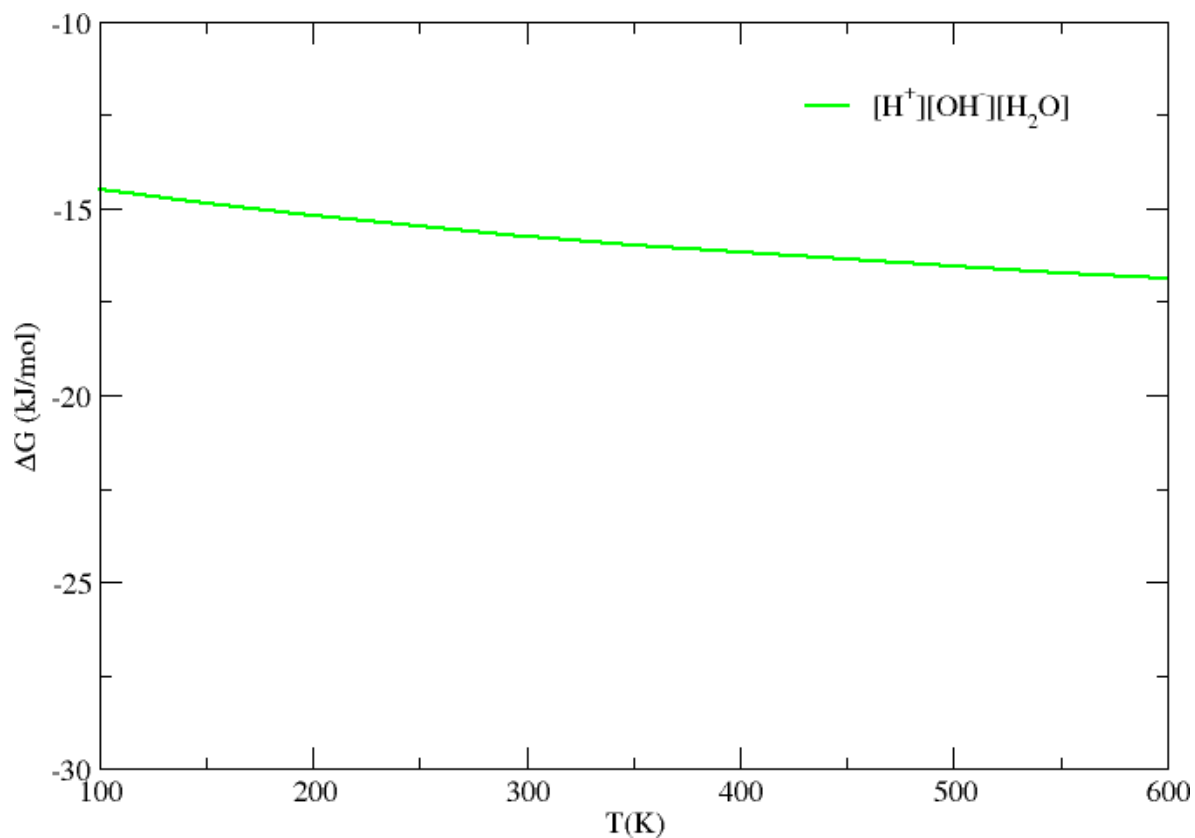


Figura 47 - Variação da energia livre de Gibbs ($\Delta G_{2H_2O}^{diss}$) para a reação de quimissorção dissociativa parcial de um dímero de moléculas de água no terraço de MgO(001) e a consequente formação dos íons H^+ e OH^- , e de uma molécula de água superficiais.

Com os resultados termodinâmicos para os processos de adsorção e dissociação parcial, pôde-se determinar a variação da energia livre de Gibbs para a reação elementar R3 no caso do dímero de moléculas de água ($\Delta G_{2H_2O}^{R3}$). Este resultado inclui a soma do $\Delta G_{2H_2O}^{ads} + \Delta G_{2H_2O}^{diss}$, em que mostraram que as duas moléculas de água são facilmente adsorvidas na superfície na forma molecular e, conseqüentemente, podem sofrer dissociação parcial a partir desta condição. Desta maneira, em temperatura ambiente, o $\Delta G_{2H_2O}^{R3}$ é -14,9 kJ/mol. Por outro lado, a adsorção seguida pela dissociação parcial de duas moléculas de água é energeticamente espontânea até aproximadamente 401 K (Figura 48). Este comportamento está relacionado à etapa de adsorção, em que os produtos não são obtidos de forma espontânea para todas as temperaturas calculadas. Portanto, a dissociação parcial do dímero de moléculas de água no terraço de MgO(001) é fortemente afetada pela etapa de adsorção, diferentemente do processo dissociativo da molécula de DMPT visto anteriormente.

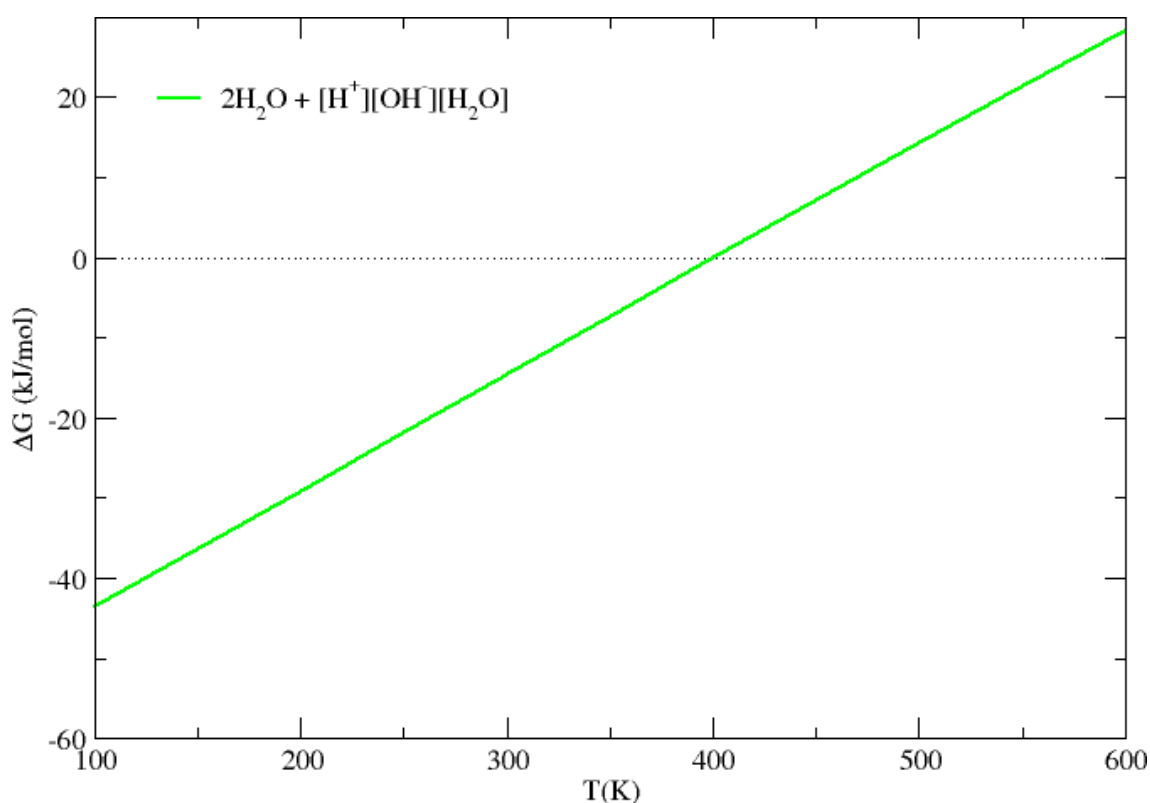


Figura 48 - Variação da energia livre de Gibbs ($\Delta G_{2H_2O}^{R3}$) para a soma das reações de adsorção e quimissorção dissociativa parcial de um dímero de moléculas de água no terraço de MgO (001) e a conseqüente formação dos íons H^+ e OH^- , e de uma molécula de água superficiais. Esse processo pode ser representado pela reação elementar R3 proposta.

Dos cálculos termodinâmicos realizados nessa parte do estudo, sabe-se que o produto de adsorção de duas moléculas de água nos sítios pentacoordenados da superfície de MgO(001) favorece a dissociação parcial e a consequente formação dos íons H^+ e OH^- . No entanto, o estudo da barreira energética reacional é essencial para comprovar cineticamente a viabilidade do processo dissociativo parcial do dímero de moléculas de água. Assim, a partir de duas moléculas de água já adsorvidas, partiu-se para o estudo do comportamento cinético e, conseqüentemente, o cálculo das barreiras energéticas que correspondem à dissociação parcial do dímero de moléculas de água no terraço de MgO(001). O cálculo do caminho de reação partiu das estruturas otimizadas dos reagentes e produtos. A reação se processa com a adsorção superficial do aglomerado molecular e ocorre, posteriormente, o processo de dissociação com o rompimento de uma ligação H-O (Figura 49).

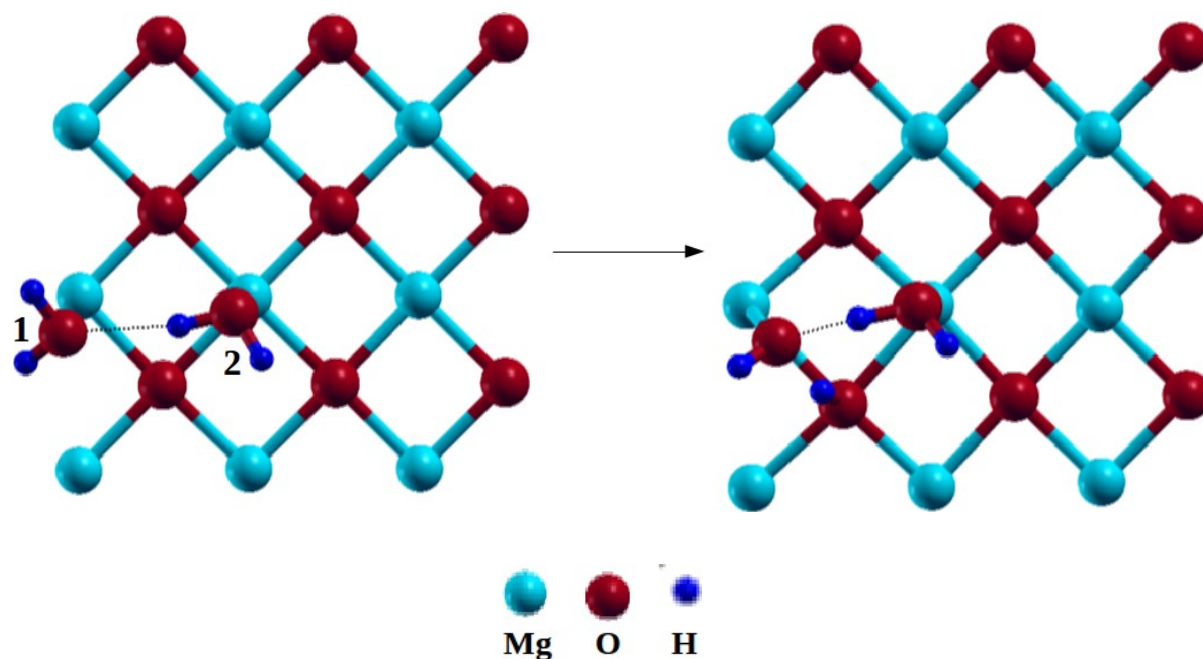


Figura 49 – Processo de dissociação parcial de um dímero de moléculas de água para a formação de uma molécula de água co-adsorvida e os íons H^+ e OH^- no terraço de MgO(001), a partir de duas moléculas de água já adsorvidas.

Na Figura 50, o estado de transição, que corresponde à quebra dessa ligação O-H na dissociação parcial do dímero, possui número de onda da frequência imaginária de $319,3i \text{ cm}^{-1}$. A barreira de ativação calculada para a reação no sentido dissociativo é pequena, na ordem de 23,2 kJ/mol. Isto é uma indicação que pode ser relativamente fácil superar essa barreira em temperatura ambiente. Em contrapartida, a reação inversa, calculada no sentido de formação do reagente molecular, tem uma barreira energética um pouco maior, aproximadamente 31,5 kJ/mol. Estes resultados confirmam que a presença de duas moléculas de água co-adsorvidas podem ser suficientes para iniciar a hidroxilação do terraço de MgO(001). Portanto, com base na estrutura do processo de dissociação parcial de duas moléculas de água, foi proposta a migração dos íons H^+ e OH^- a partir dela.

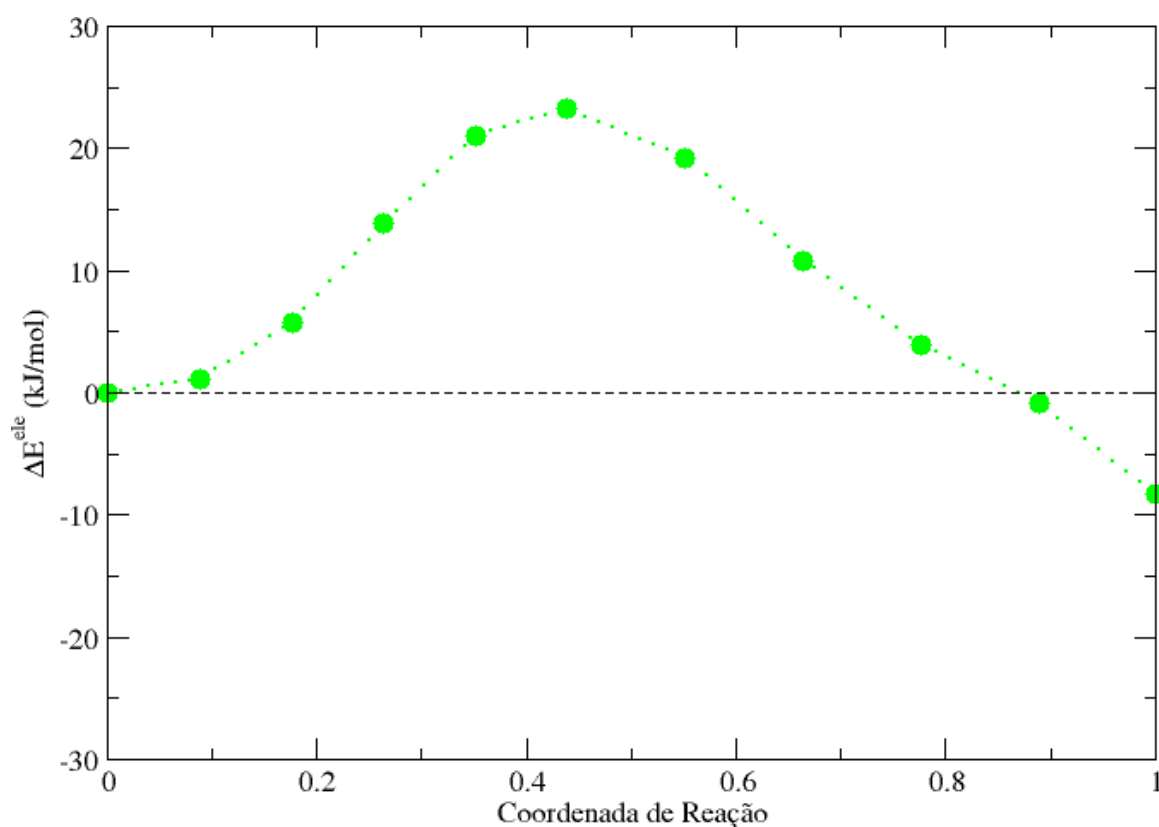


Figura 50 - Caminho de reação calculado para o processo de quimissorção dissociativa parcial de um dímero de moléculas de água previamente adsorvidos no terraço de MgO(001). A barreira reacional é calculada pela variação da energia eletrônica (ΔE^{ele}). A imagem inicial foi usada como referência e seu valor energético subtraído das demais imagens.

5.3.4 – Migração dos íons H^+ e OH^- a partir da quimissorção dissociativa parcial de duas moléculas de água nos sítios da superfície de $MgO(001)$ sem defeitos

Neste item, foi analisada a migração dos íons H^+ e OH^- a partir da estrutura do processo de dissociação parcial de duas moléculas de água, vista anteriormente. Neste processo há apenas uma molécula de água co-adsorvida, que interage por uma ligação de hidrogênio com o grupo hidroxila. Em particular nesse caso, para negligenciar as interações dipolares entre as imagens geradas pelas condições de contorno periódicas, optou-se por diferentes supercélulas no processo de migração do próton e da hidroxila a partir da estrutura do dímero de moléculas de água parcialmente dissociado, vista anteriormente. Assim, na migração dos íons H^+ e OH^- foi utilizada respectivamente as supercélulas do terraço com 9 átomos de Mg e de O (Figura 51A) e com 16 átomos de Mg e de O (Figura 51C) superficiais.

O produto formado após a migração do próton mostra um íon H^+ compartilhado por dois grupos hidroxilas (Figura 51B). As distâncias d_{Oa-H} foram calculadas em 0,97 Å para as hidroxilas e em 1,22 e 1,23 Å para as ligações de hidrogênio no íon H^+ compartilhado (Figura 51B). Já as distâncias d_{Oa-Mg} foram calculadas em 2,10 Å. Por outro lado, após a migração da hidroxila, o produto formado mostra um íon OH^- compartilhado por dois prótons (Figura 51D). As distâncias d_{Oa-H} foram calculadas em 0,97 Å para a hidroxila e em 1,56 Å para as ligações de hidrogênio no íon OH^- compartilhado (Figura 51D). Já as distâncias d_{H-Os} foram calculadas em 1,03 Å, e para a hidroxila d_{Oa-Mg} foi de 2,10 Å. Contudo, mesmo que os parâmetros geométricos sejam a princípio favoráveis à migração dos íons de H^+ e OH^- , estes processos têm energias eletrônicas de formação desfavoráveis de 63,9 e 132,5 kJ/mol, respectivamente.

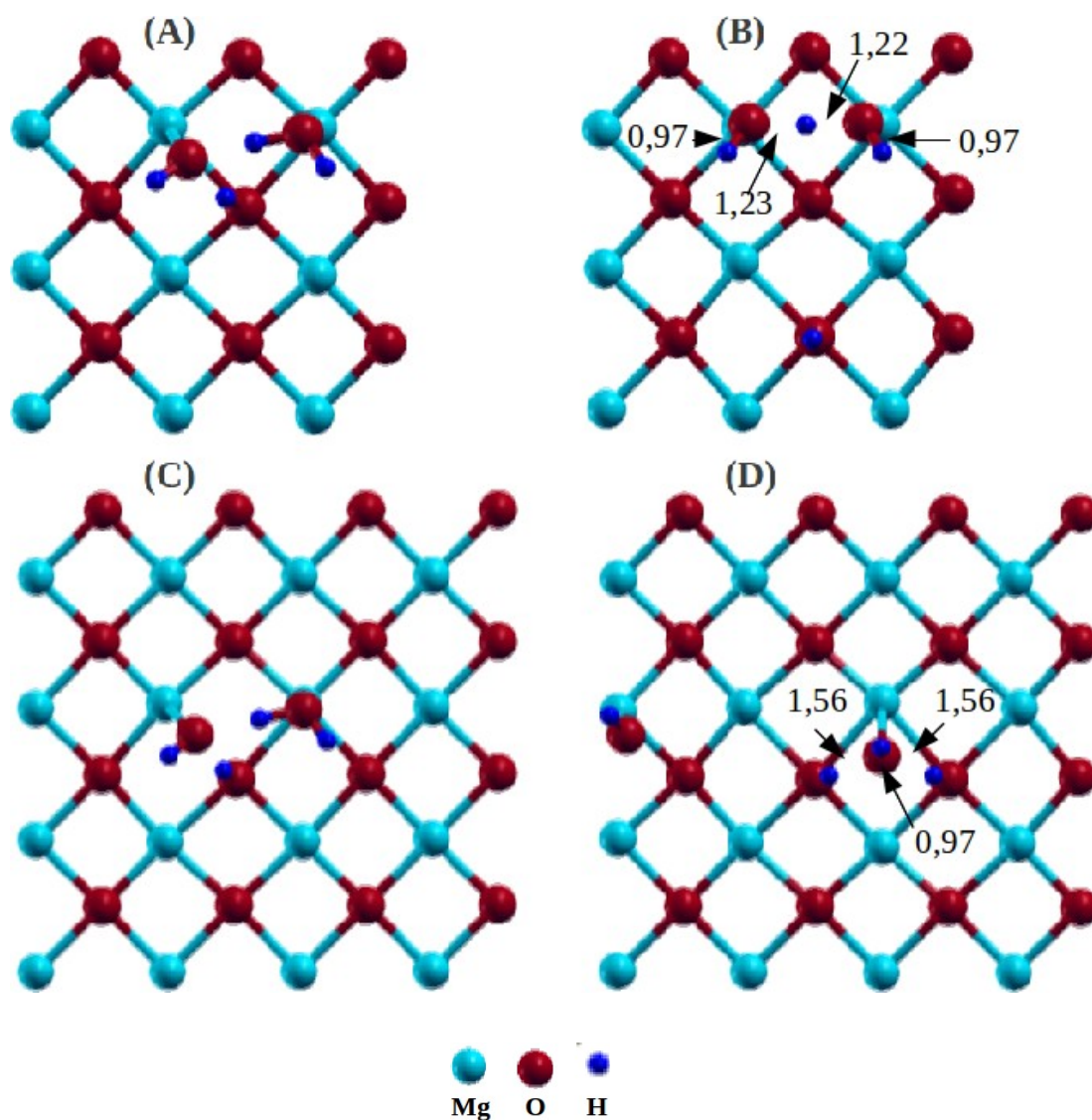


Figura 51– Processo de migração do próton e da hidroxila a partir da dissociação parcial de duas moléculas de água no terraço de MgO(001). (A) reagente representado pela dissociação parcial do dímero de moléculas de água na supercélula do terraço com 9 átomos de Mg e de O, (B) produto da migração do próton, (C) reagente representado pela dissociação parcial do dímero de moléculas de água na supercélula do terraço com 16 átomos de Mg e de O e (D) produto da migração da hidroxila. As distâncias estão em Å.

O não favorecimento da migração desses íons também foi encontrado nos cálculos das barreiras de energia eletrônica. Para a migração do íon H^+ , as barreiras da reação direta e inversa foram calculadas em 150,6 e 103,5 kJ/mol, respectivamente (Figura 52A). Para o caso da migração do íons OH^- , as barreiras direta e inversa são de 122,1 e 2,4 kJ/mol, respectivamente (Figura 52B). Portanto, as interações intermoleculares e superficiais para o processo de migração dos íons OH^- e H^+ , a partir da dissociação parcial de um dímero de moléculas de água, tendem a favorecer somente a estabilização da estrutura dissociada, já que a migração do próton e da hidroxila é energeticamente desfavorável mesmo quando esses íons se encontram isolados na superfície (como visto no item 5.3.2, pág.100). Por essa razão e pelo fato de uma molécula de água dissociar em defeitos pontuais, não foi estudado o processo dissociativo parcial do dímero de moléculas de água no modelo de superfície dopada com Al. Por outro lado, mais adiante, será mostrado o estudo da interação de três moléculas de água no terraço de MgO(001).

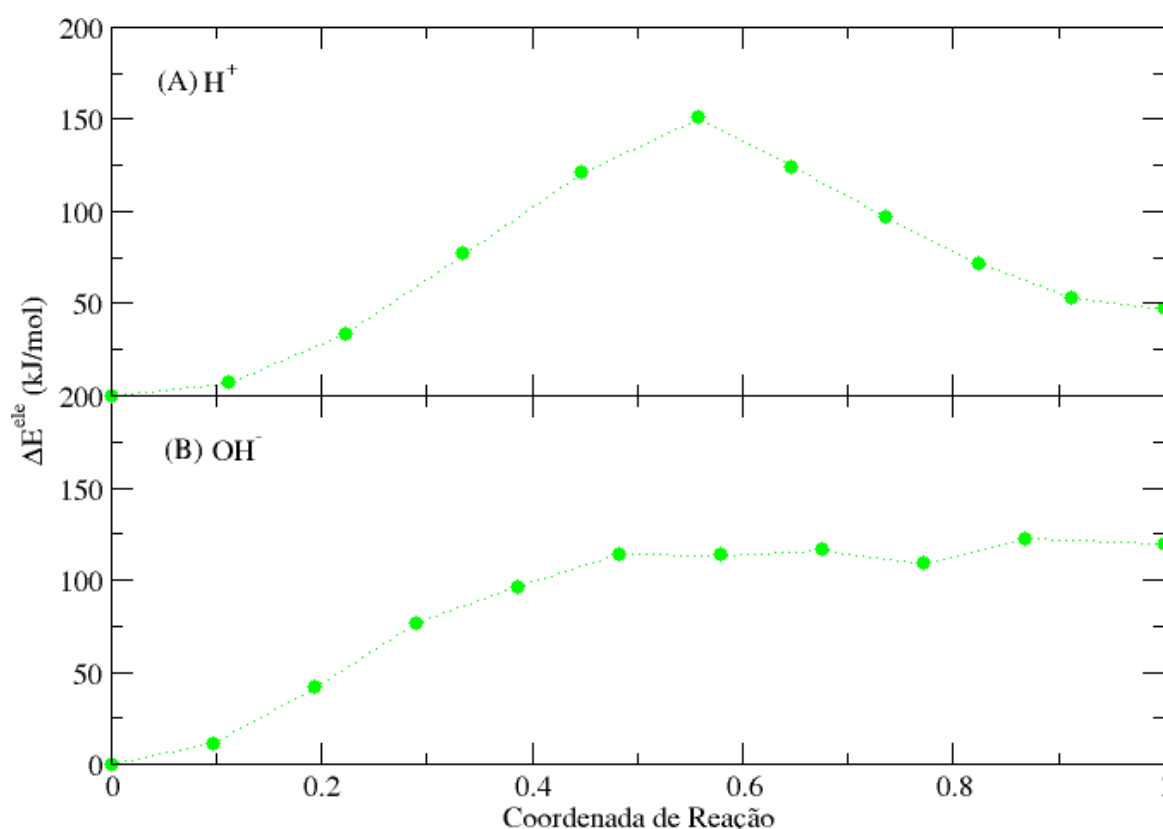


Figura 52 - Caminhos de reação calculados para o processo de migração do próton e da hidroxila a partir da dissociação parcial de duas moléculas de água no terraço de MgO(001). (A) migração do próton e (B) migração da hidroxila. A barreira reacional é calculada pela variação da energia eletrônica (ΔE^{ele}). A imagem inicial foi usada como referência e seu valor energético subtraído das demais imagens.

5.3.5 – Quimissorção dissociativa parcial de três moléculas de água nos sítios da superfície de MgO(001) sem defeitos

De acordo com os resultados obtidos por CHO *et al.* com *slabs* no nível de teoria DFT (CHO, 2000), somente a adsorção de um trímero de moléculas de água estabilizaria o processo de dissociação parcial, isto é, da fragmentação de pelo menos uma molécula de água. Assim, depois do estudo da quimissorção dissociativa parcial do dímero de moléculas de água na superfície de MgO(001), prosseguiu-se com a incorporação de mais uma molécula de água nesse sistema.

Essa nova configuração otimizada pode ser vista na Figura 53, na qual há formação de um pequeno aglomerado composto por três moléculas de água, designadas 1, 2 e 3. Elas interagem entre si por duas ligações de hidrogênio de comprimentos 1,89 e 1,86 Å entre as moléculas de água 1-2 e 2-3, respectivamente (Figura 53). Os parâmetros geométricos desse aglomerado são muito semelhantes àqueles da estrutura com o dímero de moléculas de água adsorvidas vista anteriormente. Assim, $d_{Oa-H} = 0,98$ e $0,99$ Å; e $d_{Oa-H} = 0,98$ e $1,00$ Å para as moléculas 3 e 2, respectivamente (Figura 53). Ainda com relação às duas moléculas de água 3 e 2, elas possuem um plano molecular paralelo a superfície com distâncias d_{Oa-Mg} calculadas respectivamente em 2,25 e 2,33 Å. Já para a molécula 1 que não é paralela a superfície, $d_{Oa-H} = 0,97$ e $1,10$ Å e $d_{Oa-Mg} = 2,36$ Å (Figura 53).

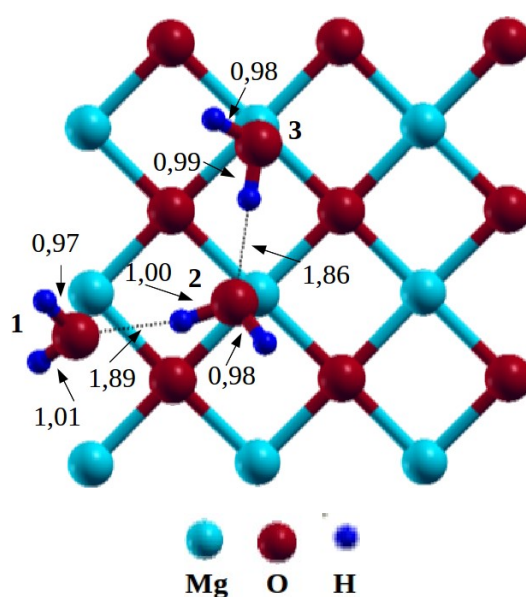


Figura 53 – Produto do processo de adsorção de um trímero de moléculas de água no terraço de MgO(001). As moléculas são diferenciadas pelos números 1, 2 e 3 e as distâncias estão em Å.

Foi feita a análise termodinâmica para a adsorção de três moléculas de água na superfície de MgO(001) com o modelo de terraço (Tabela X). Em comparação à adsorção do dímero de moléculas de água que adsorve no terraço de MgO(001) até 292 K, o trímero adsorve favoravelmente no terraço até 302 K (Figura 54). Em temperatura ambiente, a variação da energia livre de Gibbs ($\Delta G_{3H_2O}^{ads}$) e as contribuições entálpica ($\Delta H_{3H_2O}^{ads}$) e entrópica ($-T \Delta S_{3H_2O}^{vib}$) foram calculadas em -0,9; -45,7 e 44,8 kJ/mol, respectivamente. Em particular, as duas ligações intermoleculares têm entalpia de $3 \times (\Delta H_{3H_2O}^{ads} - \Delta H_{1H_2O}^{ads}) = -17,1$ kJ/mol. Por isso, as duas ligações de hidrogênio formadas entre o trímero de moléculas de água são mais influenciadas pela interação com os sítios pentacoordenados de MgO(001) do que no dímero. Desta forma, como esperado, a superfície de MgO(001) é termodinamicamente mais estável para suportar aglomerados cada vez maiores de moléculas de água adsorvidas pois, neste caso, o processo de quimissorção é favorecido pela maior quantidade de ligações de hidrogênio intermoleculares presentes.

Tabela X – Análise termodinâmica para a adsorção (Ads.) de três moléculas de água na superfície de MgO(001) com o modelo de terraço. As variações da energia vibracional (ΔE^{vib}), da contribuição entrópica vibracional ($-T\Delta S^{\text{vib}}$), da energia interna (ΔU), da contribuição entálpica (ΔH), da energia livre de Helmholtz (ΔA) e da energia livre de Gibbs (ΔG) estão em kJ/mol.

Ads.	T (K)	ΔE^{vib}	$-T\Delta S^{\text{vib}}$	ΔU	ΔH	ΔA	ΔG
3H ₂ O	100	-1,6	14,8	-44,7	-45,5	-29,9	-30,8
	150	-1,5	22,7	-44,7	-45,9	-22,0	-23,3
	200	-1,2	30,3	-44,4	-45,9	-14,0	-15,7
	250	-1,0	37,8	-43,9	-45,9	-6,1	-8,1
	298	-0,1	44,8	-43,2	-45,7	1,6	-0,9
	300	-0,1	45,1	-43,2	-45,7	1,9	-0,6
	350	0,7	52,3	-42,5	-45,4	9,8	6,9
	400	1,5	59,3	-41,6	-44,9	17,7	14,3
	450	2,5	66,2	-40,7	-44,4	25,5	21,7
	500	3,4	72,9	-39,7	-43,9	33,2	29,0
	550	4,4	79,6	-38,7	-43,3	40,9	36,3
	600	5,5	86,2	-37,7	-42,7	48,5	43,5

- Foram consideradas a soma das contribuições vibracional, rotacional e translacional e o termo pV para a molécula de água livre.
- As variações da energia eletrônica ($\Delta E_{3\text{H}_2\text{O}}^{\text{ele}}$) e da energia de ponto zero ($\Delta E_{3\text{H}_2\text{O}}^{\text{ZPE}}$) são -53,9 e 10,7 kJ/mol, respectivamente.

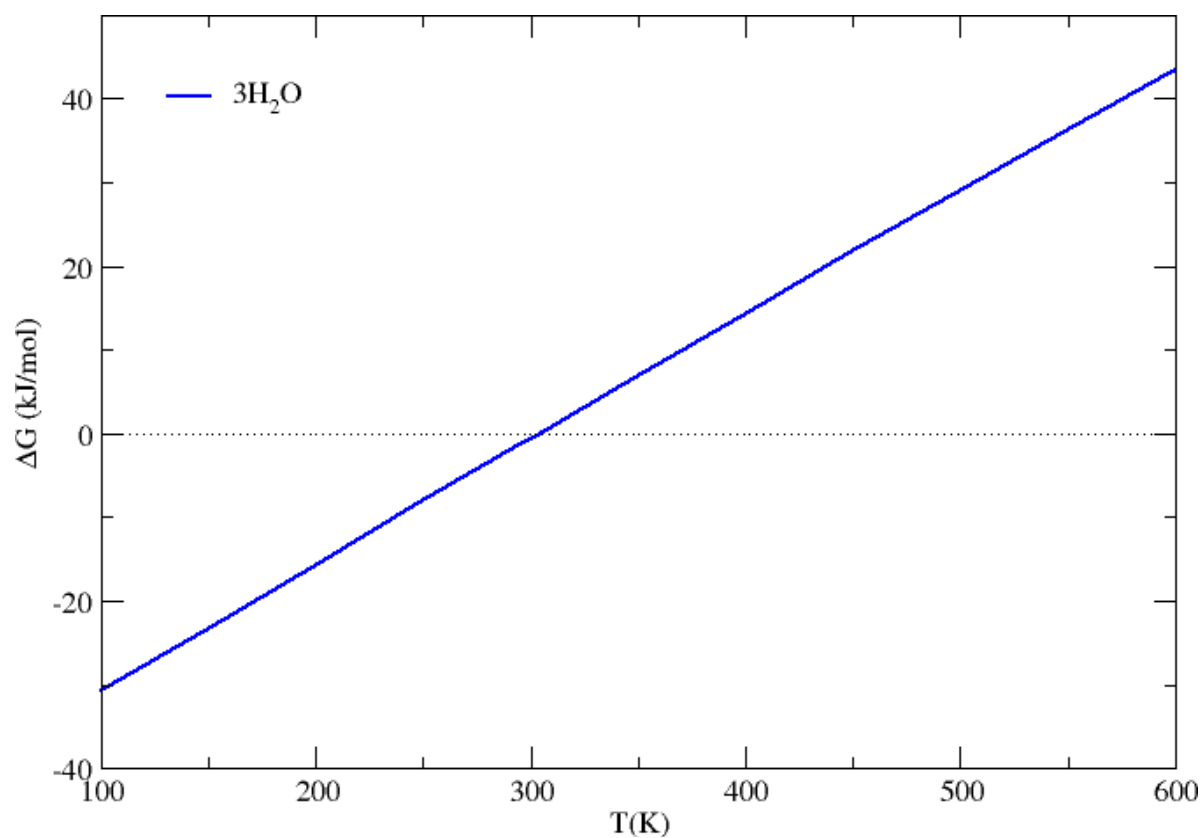


Figura 54 - Variação da energia livre de Gibbs ($\Delta G_{3H_2O}^{ads}$) para a reação de adsorção de um trímero de moléculas de água no terraço de MgO(001).

Após a adsorção molecular do aglomerado de três moléculas de água, foi calculado o processo de dissociação parcial. Neste caso, a molécula de água 1 se dissocia enquanto que as outras duas (2 e 3) permanecem co-adsorvidas na superfície (Figura 55). As duas ligações de hidrogênio, que existiam no reagente adsorvido, diminuem para distâncias de 1,34 e 1,68 Å, aumentando a estabilização dos fragmentos OH^- e H^+ formados pelo processo dissociativo parcial da molécula de água 1, que também interage com as moléculas co-adsorvidas 2 e 3 (Figura 55).

Os parâmetros geométricos calculados para esse sistema se aproximam muito daqueles relacionados à estrutura dissociada após a adsorção de duas moléculas de água, de acordo com o descrito anteriormente. Portanto, para a molécula 2, as distâncias $d_{\text{Oa-H}}$ são iguais à 0,97 e 1,12 Å, e $d_{\text{Oa-Mg}} = 2,24$ Å. Da mesma forma, para a molécula 3, $d_{\text{Oa-H}} = 0,97$ e 1,01 Å, e $d_{\text{Oa-Mg}} = 2,19$ Å. No caso dos íons OH^- e H^+ formados, $d_{\text{Oa-H}} = 0,97$ e 1,61 Å, $d_{\text{Oa-Mg}} = 2,15$ Å e $d_{\text{H-Os}} = 1,02$ Å (Figura 55). Assim como no dímero de moléculas de água parcialmente dissociado, esses resultados geométricos para a dissociação parcial de três moléculas de água também sugerem que há a formação de um próton e uma hidroxila superficiais.

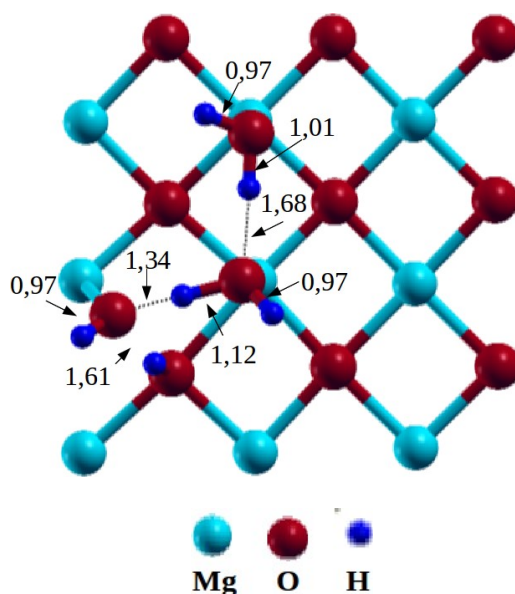


Figura 55 – Produto do processo de dissociação parcial de um trímero de moléculas de água para a formação de duas moléculas de água co-adsorvidas e os íons H^+ e OH^- no terraço de $\text{MgO}(001)$. As distâncias estão em Å.

A estabilização da hidroxila e do próton, formados em consequência das interações intermoleculares e superficiais, pode ser mostrada também pela diferença de densidade de carga eletrônica $\Delta\rho 3H_2O$ (Figura 56), descrita pela equação (46) no item 4.3.1, pág.56. A transferência de carga acontece a partir da hidroxila superficial em direção às duas moléculas de água co-adsorvidas, que por sua vez, interagem fortemente com a superfície. Portanto, mais uma vez, a combinação de ligações de hidrogênio e a quimissorção das moléculas de água na superfície do óxido é necessária para a formação de sítios hidroxilados sobre a superfície de MgO(001).

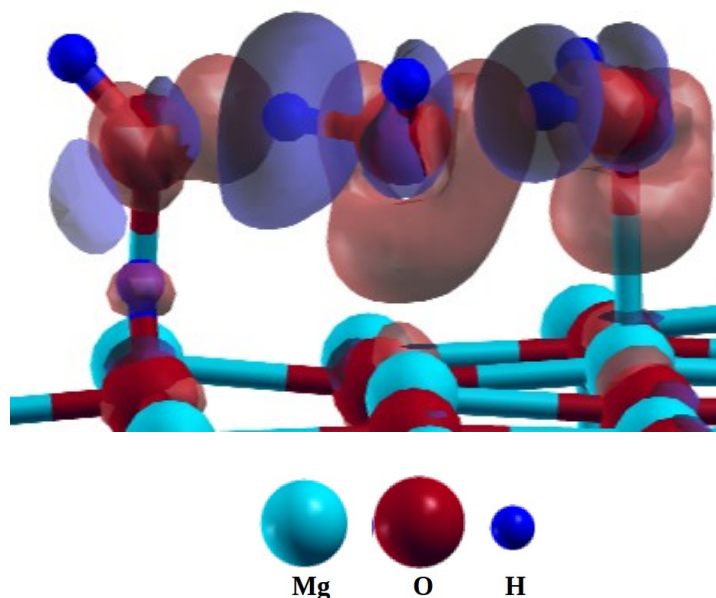


Figura 56 – Diferença de densidade de carga eletrônica $\Delta\rho 3H_2O$ no processo de quimissorção dissociativa parcial entre duas moléculas de água co-adsorvidas e a formação dos íons OH^- e H^+ na interface com o terraço de MgO(001). As cores azul e vermelha indicam a densidade de carga total, negativa e positiva, respectivamente.

Foi feita a análise termodinâmica para a dissociação parcial de três moléculas de água na superfície de MgO(001) para o modelo de terraço, com a conseqüente formação dos íons H^+ e OH^- e de duas moléculas de H_2O co-adsorvidas (Tabela XI). Assim como no caso do dímero, a reação para a formação do produto da dissociação, a partir da adsorção do trímero de moléculas de água no terraço de MgO(001), é espontânea em toda faixa de temperatura analisada, 100-600 K (Figura 57). Em temperatura ambiente, a variação da energia livre de Gibbs ($\Delta G_{3H_2O}^{diss}$) e as contribuições entálpica ($\Delta H_{3H_2O}^{diss}$) e entrópica ($-T \Delta S_{3H_2O}^{vib}$) foram calculadas em -26,8; -30,1 e 3,3 kJ/mol, respectivamente.

No caso da adsorção de mais de duas moléculas de água, os íons OH^- e H^+ são mais estáveis termodinamicamente que o reagente não dissociado. Com isso, em razão da estabilidade do sistema devido às ligações de hidrogênio intermoleculares e ao processo de quimissorção superficial, os sítios pentacoordenados do terraço de MgO(001) tendem a sofrer maior hidroxilação a medida em que aumenta a interação entre as moléculas de água e a superfície. Assim de forma idêntica ao dímero, como também há a formação dos íons OH^- e H^+ superficiais, a dissociação parcial do trímero de H_2O pode ser representada pela reação elementar R3 proposta.

Tabela XI – Análise termodinâmica para a dissociação parcial (Diss.) de três moléculas de água na superfície de MgO(001) para o modelo de terraço, com a consequente formação dos íons H^+ e OH^- e de duas moléculas de H_2O co-adsorvidas. As variações da energia vibracional (ΔE^{vib}), da contribuição entrópica vibracional ($-T\Delta S^{vib}$), da contribuição entálpica (ΔH) e da energia livre de Gibbs (ΔG) estão em kJ/mol.

Diss.	T (K)	ΔE^{vib}	$-T\Delta S^{vib}$	ΔH	ΔG
[H ⁺][OH ⁻][2H ₂ O]	100	-0,2	0,4	-28,8	-28,4
	150	-0,5	-0,9	-29,0	-28,0
	200	-0,8	1,6	-29,4	-27,7
	250	-1,2	2,4	-29,7	-27,3
	298	-1,5	3,3	-30,1	-26,8
	300	-1,5	3,3	-30,1	-26,8
	350	-1,8	4,2	-30,4	-26,2
	400	-2,1	5,0	-30,6	-25,6
	450	-2,2	5,8	-30,8	-25,0
	500	-2,4	6,6	-30,9	-24,3
	550	-2,5	7,4	-31,0	-23,6
	600	-2,5	8,1	-31,0	-23,0

- As variações da energia eletrônica ($\Delta E_{3H_2O}^{ele}$) e da energia de ponto zero ($\Delta E_{3H_2O}^{ZPE}$) são -24,4 e -4,1 kJ/mol, respectivamente.
- ΔG é igual a variação da energia livre de Helmholtz (ΔA) e ΔH é igual a variação da energia interna (ΔU) porque o termo $p\Delta V$ pode ser ignorado em sólidos.

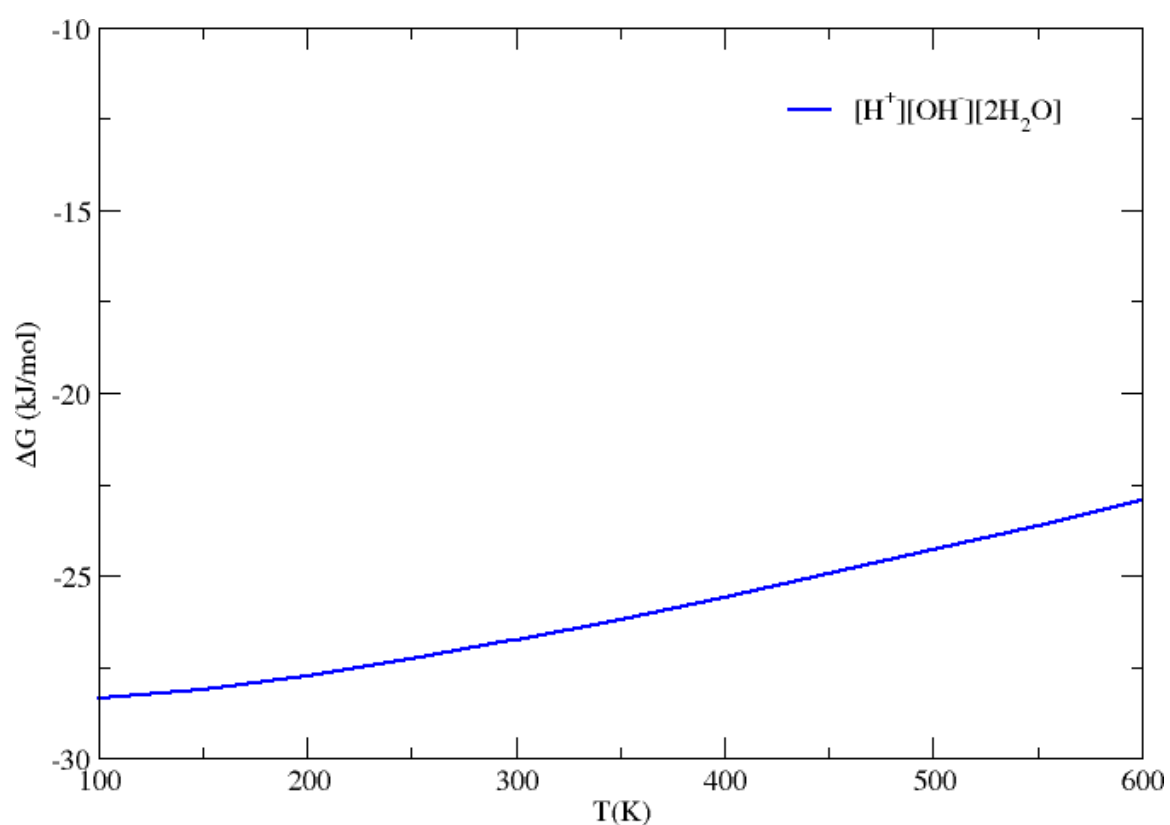


Figura 57 - Variação da energia livre de Gibbs ($\Delta G_{3H_2O}^{diss}$) para a reação de quimissorção dissociativa parcial de um trímero de moléculas de água no terraço de MgO(001) e a consequente formação dos íons H^+ e OH^- e de duas moléculas de água superficiais.

De forma similar ao estudo do dímero, foram encontrados resultados termodinâmicos semelhantes para os processos de adsorção e dissociação parcial do trímero de moléculas de água quando foi determinada a variação da energia livre de Gibbs para a reação elementar R3 ($\Delta G_{3H_2O}^{R3}$). Este resultado contém a soma das diferenças $\Delta G_{3H_2O}^{ads} + \Delta G_{3H_2O}^{diss}$ em que as três moléculas de água são facilmente adsorvidas superficialmente e, conseqüentemente, sofrem dissociação parcial a partir dessa condição. Em especial, em temperatura ambiente foi obtido $\Delta G_{3H_2O}^{R3} = -27,7$ kJ/mol. Contudo, a adsorção seguida pela dissociação parcial de três moléculas de água é energeticamente espontânea até aproximadamente 471 K (Figura 58). Isso se deve à etapa de dissociação, na qual os produtos são obtidos de forma espontânea para todas as temperaturas calculadas e afeta fortemente a etapa de adsorção.

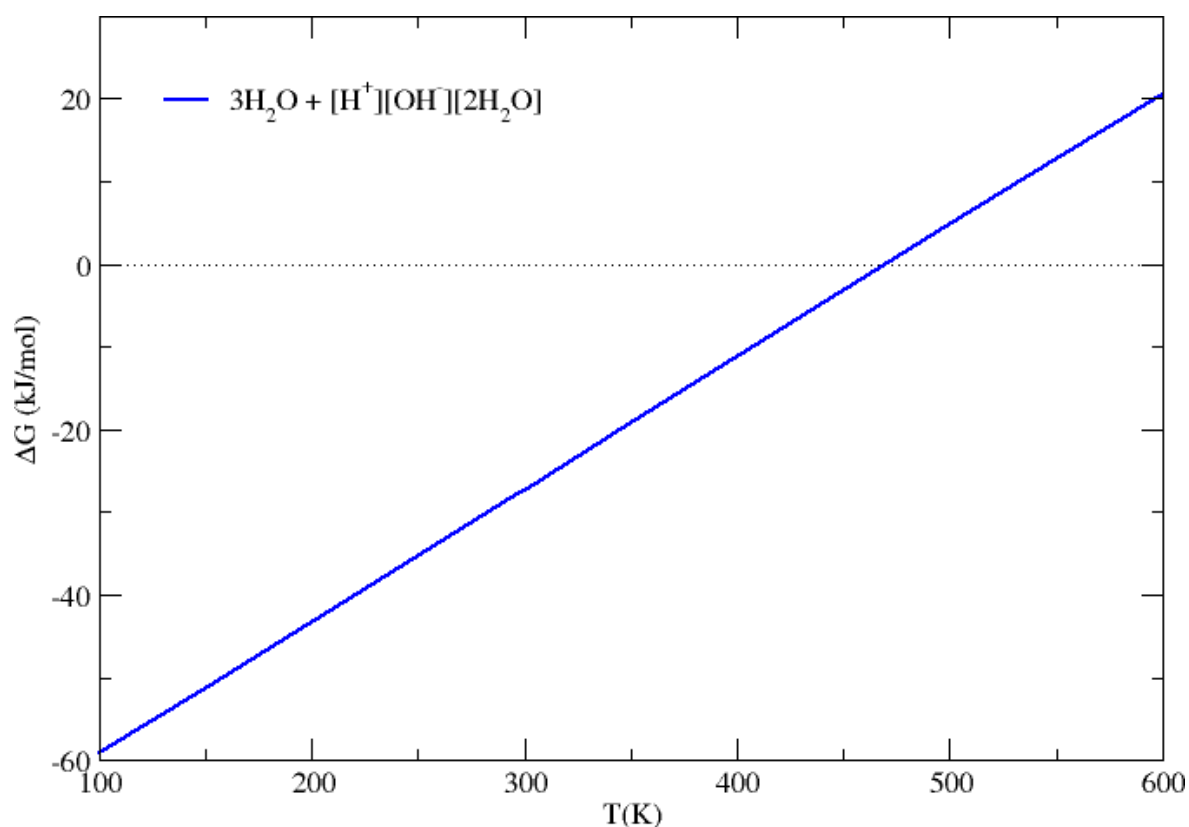


Figura 58 - Variação da energia livre de Gibbs ($\Delta G_{3H_2O}^{R3}$) para a soma das reações de adsorção e quimissorção dissociativa parcial de um trímero de moléculas de água no terraço de MgO(001) e a conseqüente formação dos íons H^+ e OH^- e de duas moléculas de água superficiais. Esse processo pode ser representado pela reação elementar R3 proposta.

Como o esperado, a partir dos cálculos termodinâmicos feitos nesse estudo, concluiu-se que o produto de dissociação oriundo de três moléculas de água adsorvidas no terraço de MgO(001) também favorece a dissociação parcial e conseqüente formação dos íons H^+ e OH^- . O estudo da barreira energética reacional é importante para estabelecer cineticamente se a etapa inicial de hidroxilação da superfície de MgO(001) sem defeitos acontece a partir do dímero ou do trímero de moléculas de água. Portanto, com as três moléculas de água já adsorvidas, iniciou-se o cálculo das barreiras de reação que correspondem à dissociação parcial do trímero de moléculas de água na superfície de MgO(001) sem defeitos. A reação se processa com as estruturas otimizadas dos produtos de adsorção superficial do aglomerado molecular e de dissociação com o rompimento de uma ligação H-O (Figura 59).

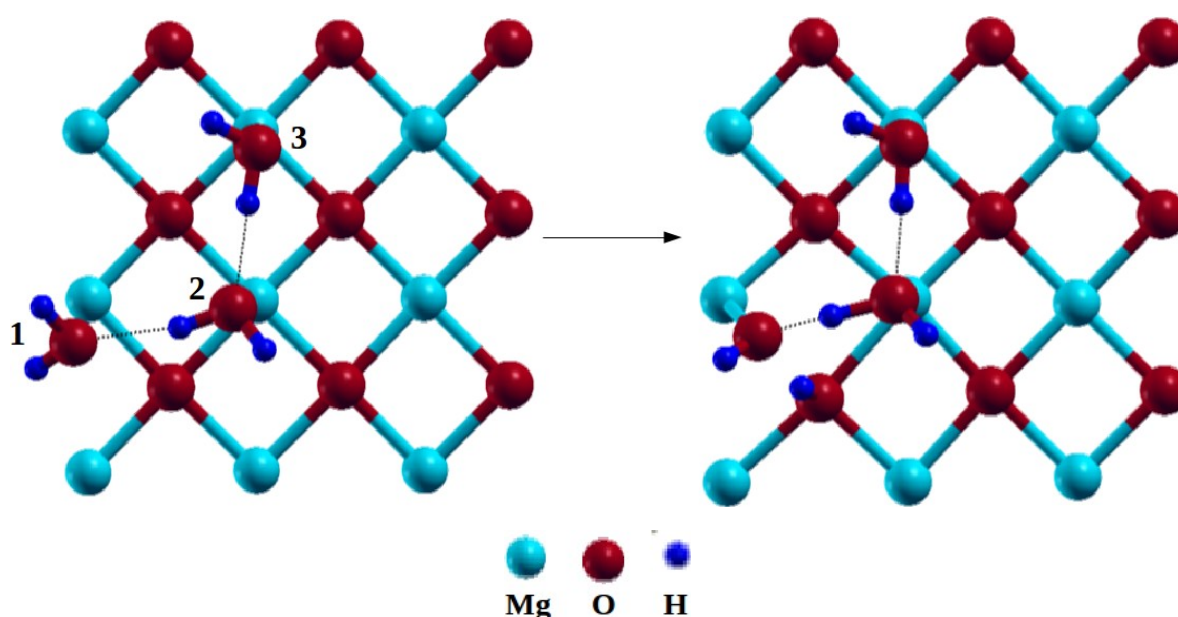


Figura 59 – Processo de dissociação parcial de um trímero de moléculas de água para a formação de duas moléculas de água co-adsorvidas e os íons H^+ e OH^- no terraço de MgO(001), a partir de três moléculas de água já adsorvidas.

Na Figura 60, o estado de transição que corresponde à quebra dessa ligação O-H na dissociação parcial do trímero possui número de onda da frequência imaginária de $346,2i \text{ cm}^{-1}$. A barreira de ativação calculada para a reação no sentido dissociativo é pequena, da ordem de 24,9 kJ/mol. Este resultado é uma indicação de que, assim como no dímero, pode ser relativamente fácil superar essa barreira em temperatura ambiente, já que na reação inversa, calculada no sentido de formação do reagente molecular, a barreira energética é um pouco maior, aproximadamente 47,5 kJ/mol. Estes resultados mostram que, cineticamente, três moléculas de água co-adsorvidas também favorecem a hidroxilação do terraço de MgO(001) tal como o dímero de H_2O . Assim, a formação do próton e da hidroxila superficiais nos sítios pentacoordenados do terraço de MgO(001) pode ser favorecida, inicialmente, a partir da co-adsorção de duas moléculas de água. Por outro lado, a partir da configuração do processo de dissociação parcial de três moléculas de água, foi calculado o processo migratório dos íons H^+ e OH^- discutido a seguir.

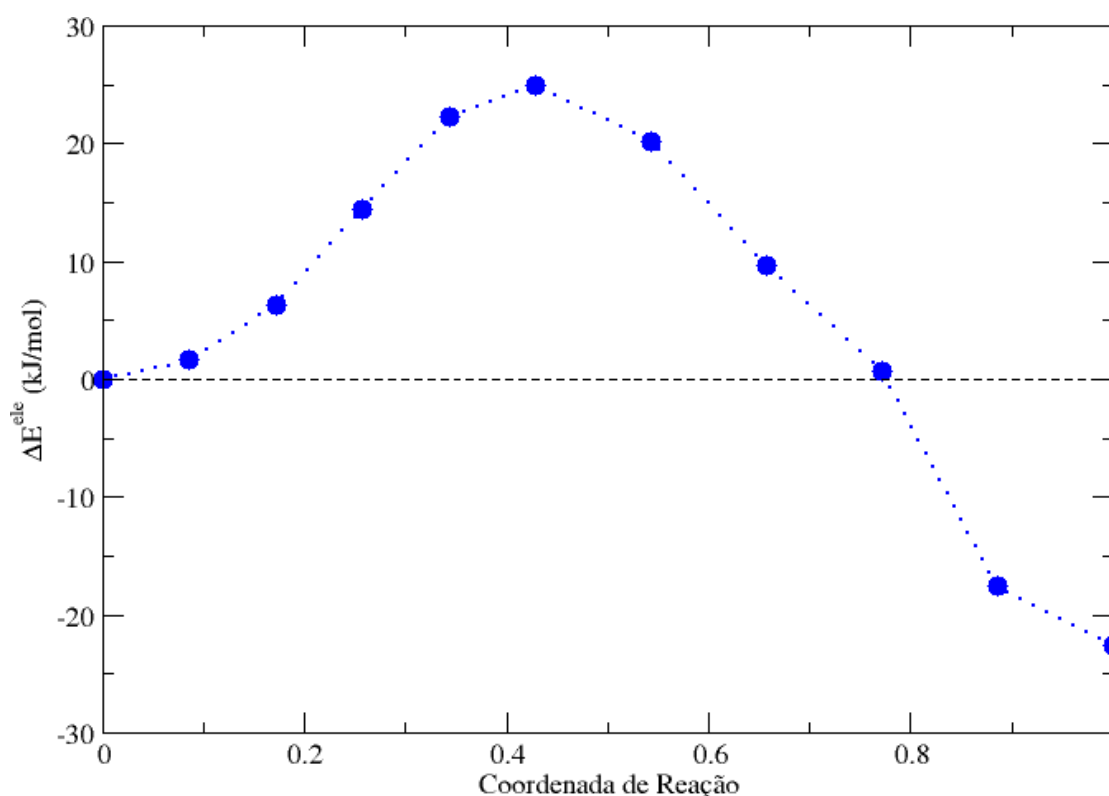


Figura 60 - Caminho de reação calculado para o processo de quimissorção dissociativa parcial de um trímero de moléculas de água previamente adsorvidos no terraço de MgO(001). A barreira reacional é calculada pela variação da energia eletrônica (ΔE^{ele}). A imagem inicial foi usada como referência e seu valor energético subtraído das demais imagens.

5.3.6 – Migração dos íons H^+ e OH^- a partir da quimissorção dissociativa parcial de três moléculas de água nos sítios da superfície de $MgO(001)$ sem defeitos

Com base nas estruturas do processo de dissociação parcial de três moléculas de água, vistas anteriormente, foi proposto a migração dos íons H^+ e OH^- a partir delas. Neste caso, há duas moléculas de água co-adsorvidas, que além de interagirem entre si por uma ligação de hidrogênio, formam outra ligação de hidrogênio com o grupo hidroxila (Figuras 61A). A partir dessa estrutura, o produto formado após a migração do próton mostra uma hidroxila compartilhada por duas moléculas de água (Figura 61B). As distâncias d_{Oa-H} nas moléculas de água foram calculadas em 0,97 e 1,05 Å e na hidroxila compartilhada em 0,97 Å, com ligações de hidrogênio de 1,50 e 1,51 Å (Figura 61B). Já as distâncias d_{Oa-Mg} foram calculadas em 2,13 e 2,10 Å respectivamente para as moléculas de água e a hidroxila.

Por outro lado, após a migração da hidroxila, o produto forma uma hidroxila compartilhada por dois prótons e uma molécula de água (Figura 61C). As distâncias d_{Oa-H} foram calculadas em 0,97 e 1,01 Å na molécula de água, 0,97 Å na hidroxila e 1,81; 1,80 e 1,75 Å para as ligações de hidrogênio no íon OH^- compartilhado (Figura 61C). Já as distâncias d_{H-Os} foram calculadas em 1,01 Å. Na hidroxila e na água, as distâncias d_{Oa-Mg} foram calculadas respectivamente em 1,10 e 1,21 Å. Entretanto, a partir de três moléculas de água parcialmente dissociadas, a migração dos íons de H^+ e OH^- têm energias eletrônicas de formação desfavoráveis de 230,8 e 315,6 kJ/mol, respectivamente.

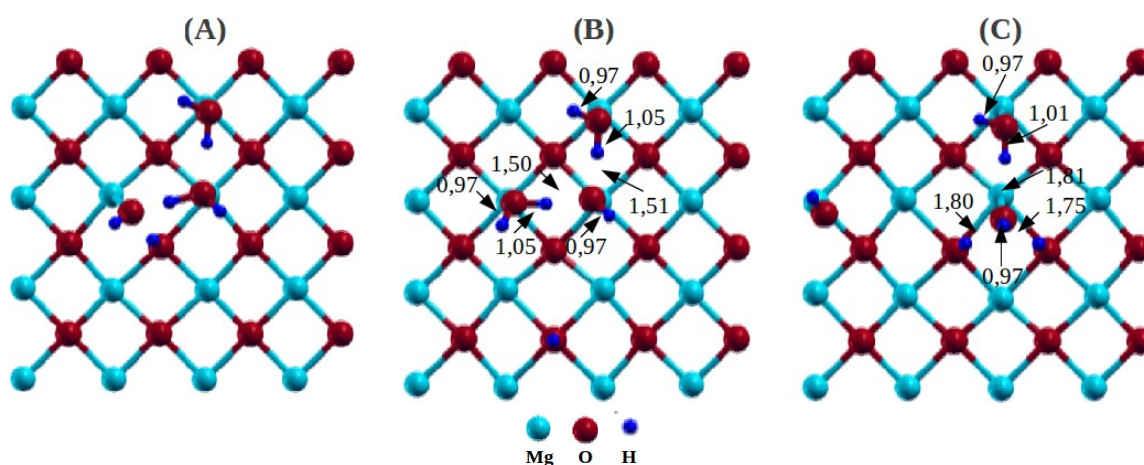


Figura 61 – Processo de migração do próton e da hidroxila a partir da dissociação parcial de três moléculas de água no terraço de $MgO(001)$. (A) reagente representado pela dissociação parcial do dímero de moléculas de água, (B) produto da migração do próton e (C) produto da migração da hidroxila. As distâncias estão em Å.

De acordo com os cálculos das barreiras de energia eletrônica, a migração desses íons também é cineticamente desfavorecida. Para a migração do íon H^+ , as barreiras da reação direta e inversa foram calculadas em 119,9 e 89,5 kJ/mol, respectivamente (Figura 62A). Para o caso da migração do íons OH^- , as barreiras direta e inversa são de 153,7 e 16,6 kJ/mol, respectivamente (Figura 62B). Assim, chegou-se à conclusão que as interações superficiais e intermoleculares essenciais no processo de dissociação parcial de moléculas de água não favorecem a migração dos íons OH^- e H^+ no terraço de $MgO(001)$. Por essa razão, para ocorrer a próxima etapa do mecanismo de degradação do composto DMPT nos sítios pentacoordenados de $MgO(001)$, a recombinação dos íons $[PO(CH_3)(OCH_3)]^+$, $[SCH_3]$, HO^- e H^+ , a superfície do catalisador já deverá estar hidroxilada. O composto DMPT, por sua vez, se dissociará perto dessa região, mas possivelmente da mesma forma que foi mostrada anteriormente.

Os principais resultados da etapa de adsorção e dissociação de moléculas de água no terraço de $MgO(001)$ foram publicados em um artigo (ALVIM, 2012) (APÊNDICE).

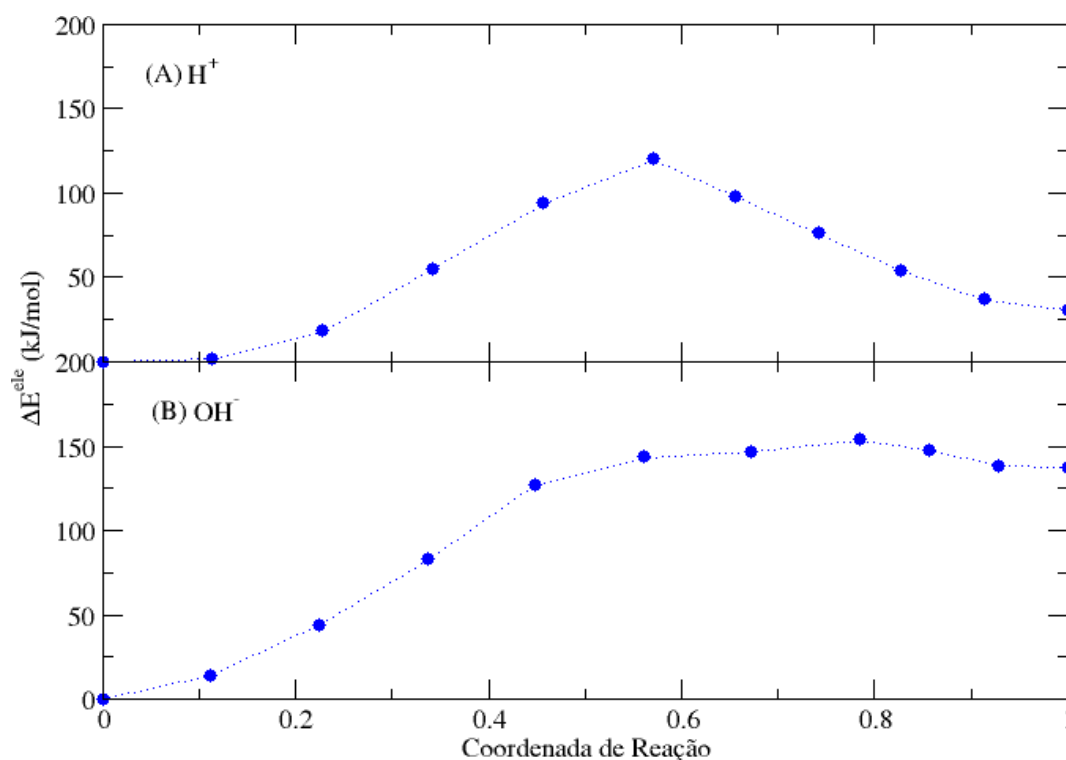
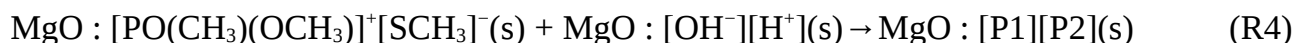


Figura 62 - Caminhos de reação calculados para o processo de migração do próton e da hidroxila a partir da dissociação parcial de três moléculas de água no terraço de $MgO(001)$. (A) migração do próton e (B) migração da hidroxila. A barreira reacional é calculada pela variação da energia eletrônica (ΔE^{ele}). A imagem inicial foi usada como referência e seu valor energético subtraído das demais imagens.

5.4 – DESSORÇÃO DAS MOLÉCULAS DOS PRODUTOS GERADOS PELA HIDRÓLISE DA LIGAÇÃO P-S NA SUPERFÍCIE DE MgO(001)

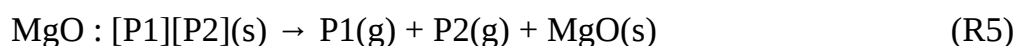
5.4.1 – Dessorção do produto P1 [HOPO(CH₃)(OCH₃)] a partir dos sítios da superfície de MgO(001) sem defeitos e dopada com Al

Finalmente, depois da quimissorção dissociativa de moléculas de água, os íons [PO(CH₃)(OCH₃)]⁺, [SCH₃]⁻, OH⁻ e H⁺ se recombinaem na superfície de MgO(001) conforme a reação elementar R4.



onde P1 = HOPO(CH₃)(OCH₃) e P2 = HSCH₃.

Essa reação elementar não foi estudada neste trabalho, uma vez que seria necessário um alto custo computacional para simular uma supercélula que contenha os íons PO(CH₃)(OCH₃)⁺, SCH₃⁻, OH⁻ e H⁺ e seja capaz de evitar as interações com suas imagens adjacentes. No entanto, a reação elementar R4 faz parte do mecanismo proposto e conduz ao último passo do processo de hidrólise possivelmente catalisado pelo MgO, representado pela reação elementar R5. Nela, além de obter a dessorção dos produtos neurotoxicamente inativos P1 e P2, há a reconstituição do MgO como produto final.



onde P1 = HOPO(CH₃)(OCH₃) e P2 = HSCH₃.

O objetivo nesse item é mostrar primeiramente a análise do processo de dessorção do produto P1, a partir dessa molécula adsorvida sobre o terraço e a superfície de MgO(001) dopada com Al. No item 5.4.2, pág.138, foi mostrado o mesmo processo de dessorção para o produto P2.

Foram calculados os reagentes de R5, representados pelo produto P1 adsorvido sobre os modelos de terraço (Figura 63A) e da superfície de MgO(001) dopada com Al (Figura 63B). Em ambos os casos, os parâmetros geométricos relacionados com o produto P1 são muito similares àqueles dessa molécula livre e são mostrados na Tabela III. As distâncias d_{O_2-Mg} e d_{O-Mg} são respectivamente de 2,43 e 3,30 Å para o modelo de terraço, enquanto que para o modelo de superfície dopado com Al são de 2,30 e 3,20 Å. A distância d_{O-Mg} é medida entre o oxigênio proveniente da hidroxila da molécula de água e o magnésio superficial. A partir desses modelos, foi calculada a variação da energia livre de Gibbs para a reação elementar R5, no caso para a dessorção do produto P1.

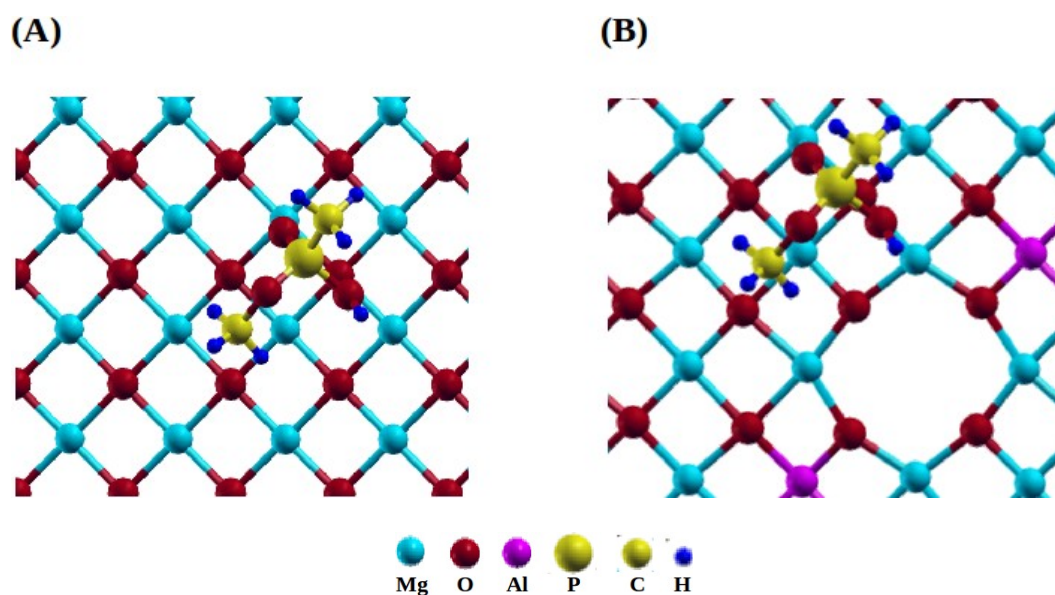


Figura 63 – Molécula do produto P1 [HOPO(CH₃)(OCH₃)] adsorvida nos sítios: (A) do terraço e (B) da superfície de MgO(001) dopada com Al.

Foi feita a análise termodinâmica para a reação elementar R5 de dessorção do produto P1 [HOPO(CH₃)(OCH₃)] da superfície de MgO(001), com o modelo de terraço (R5T) e dopada com Al (R5D) (Tabela XII). O produto P1 dessorve espontaneamente do terraço de MgO(001) a partir de aproximadamente 442 K (Figura 64). Foi visto no item 5.2.2, pág.81, que acima da temperatura de 500 K o intermediário I2T é termodinamicamente menos estável em comparação com os produtos P1 e P2 obtidos na reação global de hidrólise H1. Portanto, mesmo que a dessorção do produto P1 da superfície sem defeitos seja termodinamicamente favorável em 442 K, o MgO só pode atuar como catalisador a partir de 500 K. Em temperatura ambiente a variação da energia livre de Gibbs (ΔG_{R5T}^{P1}) e as contribuições entálpica (ΔH_{R5T}^{P1}) e entrópica ($-T \Delta S_{R5T}^{vib}$) para a dessorção de P1 foram calculadas em 15,1; 48,4 e -33,3 kJ/mol, respectivamente. No caso de $-T \Delta S_{R5T}^{vib}$, o valor calculado corresponde ao fato de que o processo de dessorção tende naturalmente a aumentar a entropia do sistema.

Tabela XII – Análise termodinâmica para a reação elementar R5 de dessorção (Dess.) do produto P1 [HOPO(CH₃)(OCH₃)] da superfície de MgO(001), com o modelo de terraço (R5T) e dopada com Al (R5D). As variações da energia vibracional (ΔE^{vib}), da contribuição entrópica vibracional ($-T\Delta S^{\text{vib}}$), da energia interna (ΔU), da contribuição entálpica (ΔH), da energia livre de Helmholtz (ΔA) e da energia livre de Gibbs (ΔG) estão em kJ/mol.

Dess.	T (K)	ΔE^{vib}	$-T\Delta S^{\text{vib}}$	ΔU	ΔH	ΔA	ΔG
P1-R5T	100	-0,9	-15,3	54,8	55,6	39,5	40,3
	150	-3,4	-20,4	52,3	53,6	31,9	33,1
	200	-5,8	-24,9	49,9	51,6	25,0	26,6
	250	-8,0	-29,2	47,7	49,8	18,5	20,6
	298	-9,8	-33,3	45,9	48,4	12,6	15,1
	300	-9,8	-33,4	45,9	48,4	12,4	14,9
	350	-11,5	-37,7	44,2	47,1	6,5	9,5
	400	-13,0	-41,9	42,7	46,0	0,8	4,1
	450	-14,4	-46,1	41,3	45,1	-4,8	-1,0
	500	-15,7	-50,3	40,0	44,2	-10,3	-6,1
	550	-16,9	-54,5	38,8	43,4	-15,7	-11,1
	600	-18,0	-58,7	37,7	42,7	-21,0	-16,0
P1-R5D	100	0,3	-16,8	32,0	32,8	15,2	16,0
	150	-0,4	-24,9	31,4	32,6	6,4	7,7
	200	-1,1	-32,9	30,6	32,3	-2,2	-0,6
	250	-1,9	-40,6	29,8	31,9	-10,8	-8,8
	298	-2,7	-48,0	29,0	31,5	-19,0	-16,5
	300	-2,8	-48,3	29,0	31,5	-19,3	-16,8
	350	-3,6	-55,9	28,2	31,1	-27,8	-24,9
	400	-4,4	-63,5	27,3	30,7	-36,1	-32,8
	450	-5,2	-71,0	26,5	31,3	-44,5	-40,7
	500	-6,1	-78,4	25,7	29,8	-52,8	-48,6
	550	-6,9	-85,9	24,9	29,4	-61,0	-56,4
	600	-7,7	-93,2	24,0	29,0	-69,2	-64,2

- Foram consideradas a soma das contribuições vibracional, rotacional e translacional e do termo pV para a molécula de P1 livre.

- Para R5T, as variações da energia eletrônica (ΔE_{R5T}^{ele}) e da energia de ponto zero (ΔE_{R5T}^{ZPE}) são 43,9 e 11,8 kJ/mol, respectivamente.
- Para R5D, ΔE_{R5D}^{ele} e ΔE_{R5D}^{ZPE} são 34,0 e -2,3 kJ/mol, respectivamente.

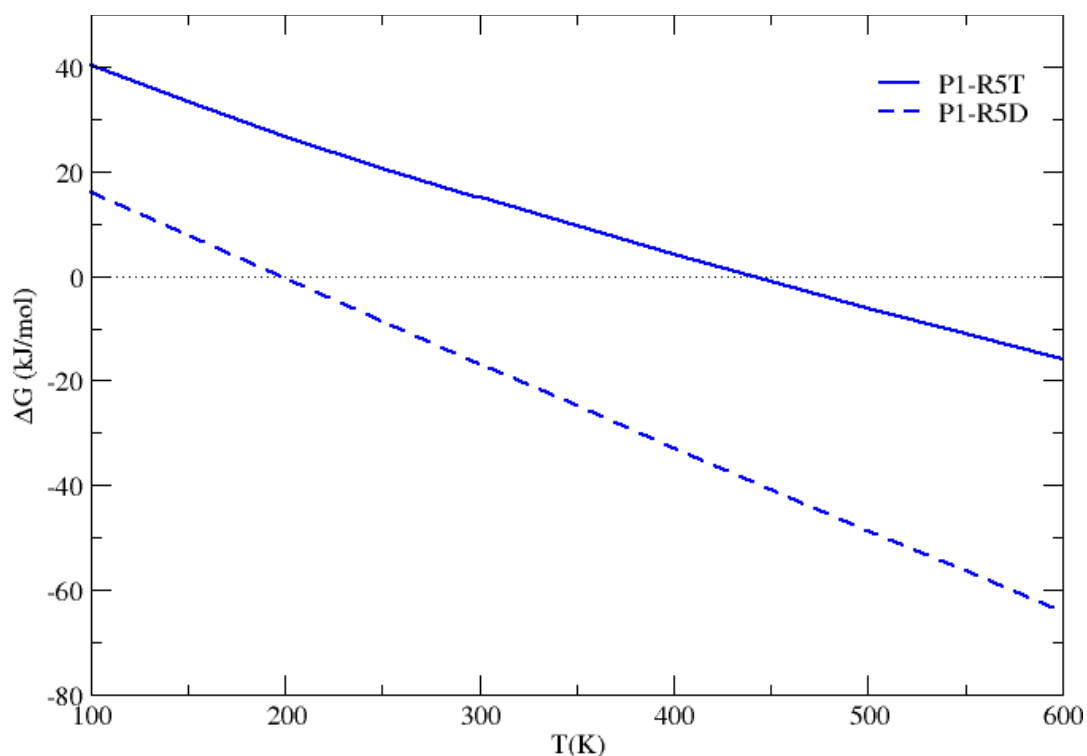


Figura 64 - Variação da energia livre de Gibbs para o processo de dessorção do produto P1 a partir do terraço (ΔG_{R5T}^{P1}) e da superfície de MgO(001) dopada com Al (ΔG_{R5D}^{P1}), de acordo com a reação elementar R5.

Por outro lado, a partir do modelo de superfície de MgO(001) dopada com Al, o processo de dessorção do produto P1 é termodinamicamente espontâneo acima de 197 K (Figura 64). Já em temperatura ambiente, a variação da energia livre de Gibbs (ΔG_{R5D}^{P1}) e as contribuições entálpica (ΔH_{R5D}^{P1}) e entrópica ($-T \Delta S_{R5D}^{vib}$) foram calculadas respectivamente em -16,5; 31,5 e -48,0 kJ/mol. Assim, se comparado aos sítios pentacoordenados do terraço, os defeitos pontuais relacionados à dopagem com Al novamente favorecem termodinamicamente o processo reacional, que nesse caso é a dessorção do produto P1. Contudo, para avaliar se o MgO pode promover a completa dessorção dos produtos e, efetivamente, catalisar a hidrólise da ligação P-S em condições ambientes, foi analisado o processo de dessorção do produto P2 [HSCH₃] no próximo item.

5.4.2 – Dessorção do produto P2 [HSCH₃] a partir dos sítios da superfície de MgO(001) sem defeitos e dopada com Al

Da mesma forma que para o produto P1, foram calculados os reagentes de R5, agora representados pelo produto P2 adsorvido sobre os modelos de terraço (Figura 65A) e da superfície de MgO(001) dopada com Al (Figura 65B). Assim como para P1, os parâmetros geométricos do produto P2 adsorvido nos dois modelos de superfície de MgO(001) são muito similares àqueles para essa molécula livre e estão mostrados na Tabela III. Na interface molécula-superfície, a distância d_{S-Mg} é igual à 3,10 Å para o modelo de superfície sem defeitos enquanto que para o modelo de superfície dopado com Al é de 3,00 Å. A partir desses modelos foi calculada a variação da energia livre de Gibbs para a reação elementar R5, especificamente para a dessorção do produto P2.

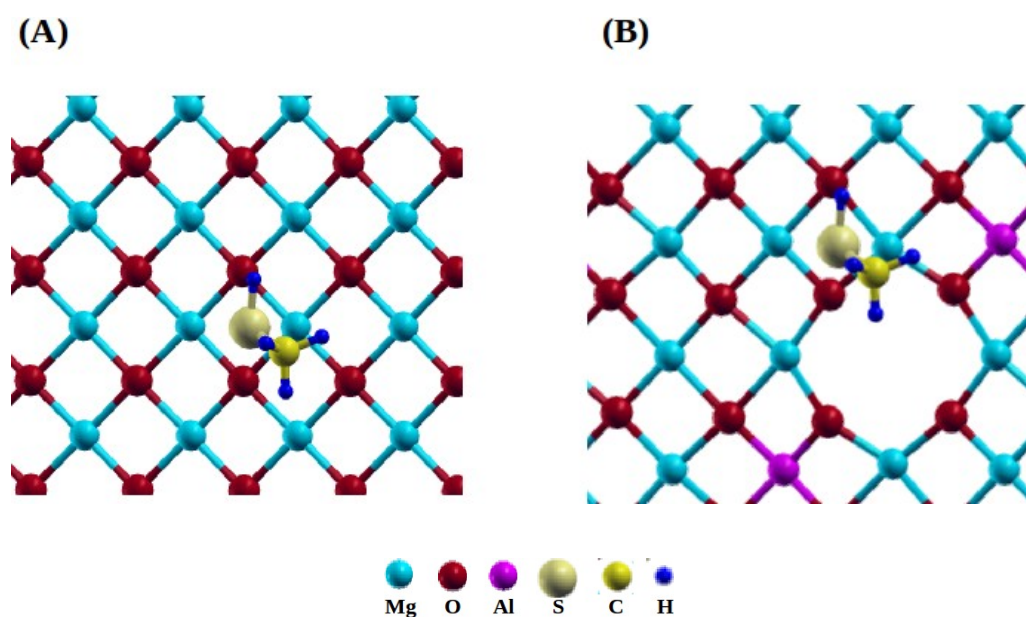


Figura 65 – Molécula do produto P2 [HSCH₃] adsorvida nos sítios: (A) do terraço e (B) da superfície de MgO(001) dopada com Al.

Foi feita a análise termodinâmica para a reação elementar R5 de dessorção do produto P2 [HSC₂H₃] da superfície de MgO(001), com o modelo de terraço (R5T) e dopada com Al (R5D) (Tabela XIII). O produto P2 dessorve espontaneamente do terraço de MgO(001) a partir de aproximadamente 314 K (Figura 66). Assim como discutido no processo de dessorção de P1, mesmo que a dessorção do produto P2 da superfície sem defeitos seja termodinamicamente favorável em 314 K, o MgO só pode atuar como catalisador a partir de 500 K. Em particular em temperatura ambiente, a variação da energia livre de Gibbs (ΔG_{R5T}^{P2}) e as contribuições entálpica (ΔH_{R5T}^{P2}) e entrópica ($-T \Delta S_{R5T}^{vib}$) para a dessorção de P2 foram calculadas respectivamente em 1,9; 36,4 e -34,5 kJ/mol. Assim como em P1, o valor calculado para $-T \Delta S_{R5T}^{vib}$ corresponde ao fato de que o processo de dessorção tende a ter naturalmente um favorecimento entrópico.

Tabela XIII – Análise termodinâmica para a reação elementar R5 de dessorção (Dess.) do produto P2 [HSCH₃] da superfície de MgO(001), com o modelo de terraço (R5T) e dopada com Al (R5D). As variações da energia vibracional (ΔE^{vib}), da contribuição entrópica vibracional ($-T\Delta S^{\text{vib}}$), da energia interna (ΔU), da contribuição entálpica (ΔH), da energia livre de Helmholtz (ΔA) e da energia livre de Gibbs (ΔG) estão em kJ/mol.

Dess.	T (K)	ΔE^{vib}	$-T\Delta S^{\text{vib}}$	ΔU	ΔH	ΔA	ΔG
P2-R5T	100	-0,4	-14,8	41,1	41,9	26,3	27,1
	150	-2,4	-20,2	39,0	40,3	18,9	20,1
	200	-4,4	-25,1	37,0	38,7	12,0	13,6
	250	-6,1	-29,9	35,3	37,4	5,4	7,5
	298	-7,5	-34,5	33,9	36,4	-0,6	1,9
	300	-7,6	-34,7	33,9	36,4	-0,9	1,7
	350	-8,8	-39,6	32,6	35,6	-7,0	-4,1
	400	-9,9	-44,6	31,6	34,9	-13,0	-9,7
	450	-10,8	-49,6	30,6	34,4	-19,0	-15,2
	500	-11,7	-54,6	29,8	33,8	-24,9	-20,7
	550	-12,5	-59,7	29,0	33,5	-30,7	-26,2
	600	-13,2	-64,8	28,2	33,2	-36,6	-31,6
P2-R5D	100	0,4	-15,0	13,7	14,5	-1,3	-0,4
	150	0,1	-22,6	13,4	14,7	-9,2	-7,9
	200	-0,3	-30,1	13,0	14,7	-17,1	-15,5
	250	-0,8	-37,6	12,5	14,6	-25,1	-23,0
	298	-1,4	-44,7	11,9	14,4	-32,7	-30,2
	300	-1,4	-44,9	11,9	14,4	-33,0	-30,5
	350	-2,0	-52,2	11,3	14,2	-40,9	-38,0
	400	-2,7	-59,3	10,6	13,9	-48,7	-45,4
	450	-3,4	-66,5	9,9	13,6	-56,6	-52,8
	500	-4,1	-73,5	9,2	13,3	-64,3	-60,2
	550	-4,9	-80,5	8,4	13,0	-72,1	-67,5
	600	-5,6	-87,5	7,7	12,7	-79,8	-74,8

- Foram consideradas a soma das contribuições vibracional, rotacional e translacional e do termo pV para a molécula de P2 livre.
- Para R5T, as variações da energia eletrônica (ΔE_{R5T}^{ele}) e da energia de ponto zero (ΔE_{R5T}^{ZPE}) são 29,6 e 11,8 kJ/mol, respectivamente.
- Para R5D, ΔE_{R5D}^{ele} e ΔE_{R5D}^{ZPE} são 18,8 e -5,5 kJ/mol, respectivamente.

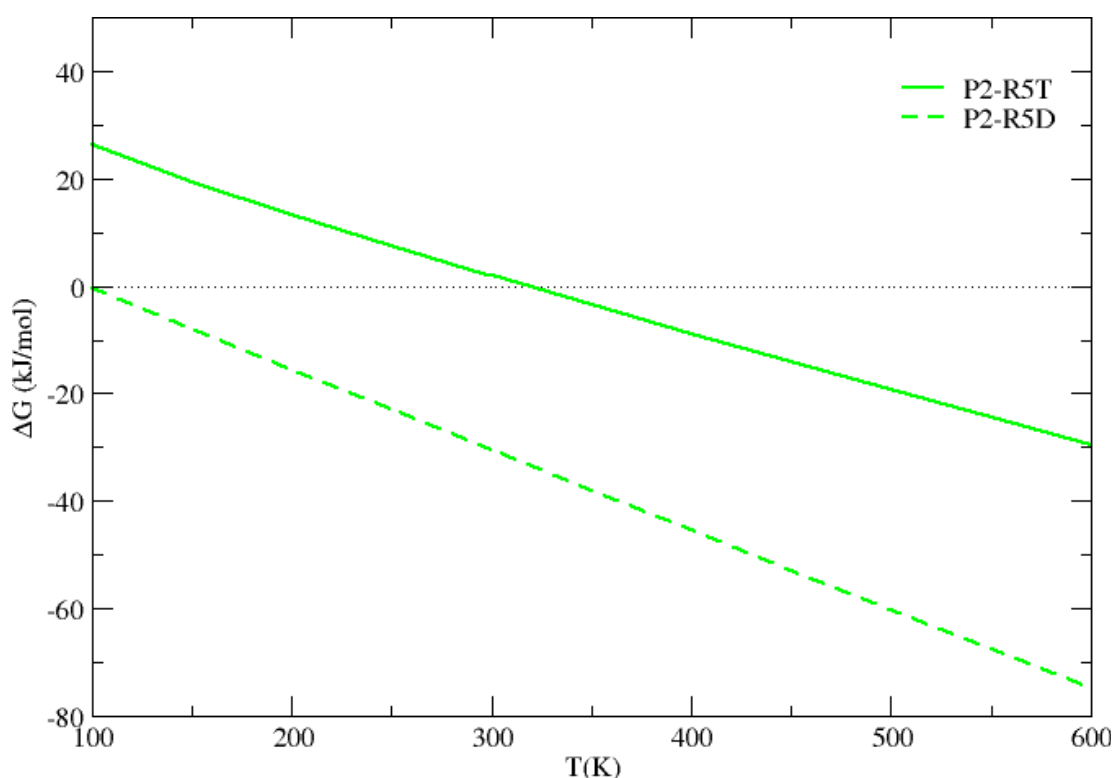


Figura 66 - Variação da energia livre de Gibbs para o processo de dessorção do produto P2 a partir do terraço (ΔG_{R5T}^{P2}) e da superfície de MgO(001) dopada com Al (ΔG_{R5D}^{P2}), de acordo com a reação elementar R5.

Com relação ao modelo de superfície de MgO(001) dopada com Al, o processo de dessorção do produto P2 é termodinamicamente espontâneo em toda a faixa de temperatura analisada (100-600 K) (Figura 66). A variação da energia livre de Gibbs (ΔG_{R5D}^{P2}) e as contribuições entálpica (ΔH_{R5D}^{P2}) e entrópica ($-T \Delta S_{R5D}^{vib}$) são -30,2; 14,4 e -44,7 kJ/mol em temperatura ambiente, respectivamente. Mais uma vez, quando comparado aos sítios do terraço, os defeitos pontuais

relacionados à dopagem com Al favorecem termodinamicamente o processo de dessorção. Consequentemente, a superfície de MgO(001) pode atuar como um catalisador da desativação química do agente VX nesse tipo de superfície dopada próximo das condições ambientes.

Para resumir toda a proposta de hidrólise do composto DMPT possivelmente catalisada pelo MgO, foi mostrada no próximo item a análise termodinâmica comparativa para os modelos da superfície sem defeitos e dopada com Al. Partiu-se das moléculas de DMPT e de água livres e da superfície de MgO(001) isolada até chegar nos produtos neurotxicamente inativos P1 e P2 livres, bem como a regeneração do catalisador MgO. Por questão de clareza, optou-se por excluir a etapa de dissociação das moléculas de água.

5.5 – RESUMO DA ANÁLISE TERMODINÂMICA PROPOSTA PARA A HIDRÓLISE DO COMPOSTO DMPT POSSIVELMENTE CATALISADA PELA SUPERFÍCIE DE MgO(001)

Na Figura 67 é apresentado o comportamento termodinâmico da proposta para a hidrólise do composto DMPT possivelmente catalisada pela superfície de MgO(001) desenvolvida nesta tese. Dividiu-se o caminho de reação em seis partes: na primeira (0) há as moléculas de DMPT e água livres, bem como a superfície de MgO isolada; na segunda (1) acrescentou-se a superestrutura MgO:DMPT proveniente da adsorção mais a molécula de água livre; a terceira (2) contém o intermediário proveniente da dissociação da molécula de DMPT sobre a superfície de MgO e a molécula de água livre; na quarta (3) mostrou-se o produto P1 adsorvido mais o produto P2 livre; na quinta (4) o produto P2 adsorvido mais o produto P1 livre; e na sexta (5) são os produtos P1 e P2 livres mais a superfície de MgO isolada.

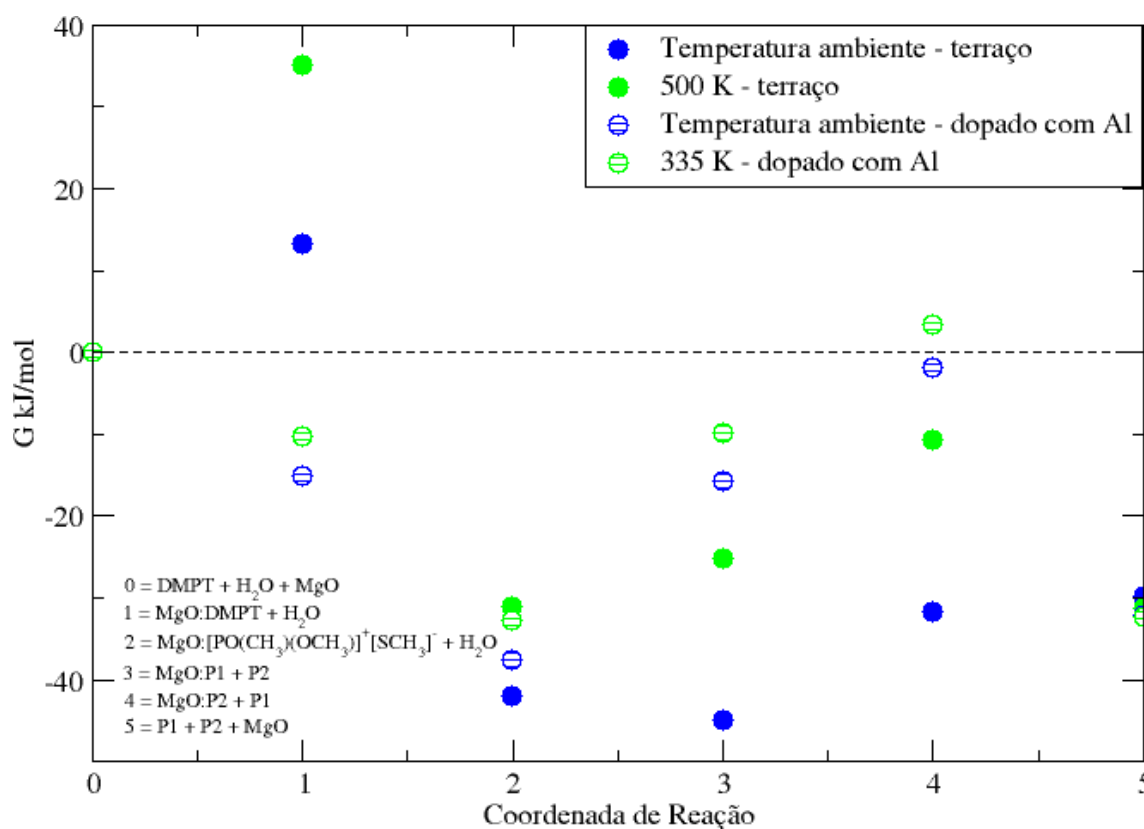


Figura 67 – Variação da energia livre de Gibbs para a hidrólise do composto DMPT nos modelos de terraço e dopado com Al, a partir das moléculas livres e da superfície de MgO(001) isolada. A energia de 0 = DMPT + H₂O + MgO foi usada como referência e esse valor foi subtraído dos demais.

A partir da estabilidade termodinâmica mostrada na Figura 67 de acordo com as temperaturas analisadas para os modelos de superfície, fica clara a tendência dos sítios da superfície de MgO(001) dopada com Al em ser, próximo à temperatura ambiente, melhores do que os sítios de terraço para todo o processo de hidrólise catalisada da ligação P-S proposto por este trabalho. Em especial na segunda parte (1), com a superestrutura MgO:DMPT proveniente da adsorção mais a molécula de água livre, observa-se que somente a superfície de MgO(001) dopada com Al favorece termodinamicamente o processo adsorptivo. Por conseguinte, a quimissorção dissociativa do composto DMPT pelo MgO pode ocorrer principalmente nos sítios relacionados aos defeitos superficiais gerados por dopagem e, a medida em que se aumenta a temperatura, aumenta o processo de degradação do agente VX pelos sítios pentacoordenados relacionados ao terraço de MgO(001).

6 – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Além de ser um dos mais tóxicos agentes de guerra química, o VX ainda não possui uma reação eficiente para a sua decomposição. Apesar de ser específica para a quebra da ligação neurotóxica P-S, a hidrólise do agente VX é extremamente lenta. Contudo, o uso de catalisadores, principalmente os óxidos metálicos como o MgO, tem favorecido a degradação química de agentes de guerra. Mas, os principais estudos se referem a interação de compostos organofosforados com hidroxilas presentes na região superficial do MgO. Como a superfície de MgO(001) é pouco hidroxilada, a degradação do agente VX nesse tipo de superfície tende a ocorrer principalmente pela interação direta da molécula do organofosforado com os sítios superficiais. Nesse sentido, mesmo em pequena proporção, os defeitos pontuais são essenciais para aumentar a reatividade pela interação direta com o composto organofosforado.

Assim, a partir do mecanismo de reação proposto, foi estudado o processo de hidrólise de um composto tipo-VX (metilfosfonotioato de O,S-dimetila, DMPT) possivelmente catalisado pela superfície de MgO(001), modelada por sítios presentes nas regiões do terraço e dopada com Al. A dopagem com Al representa os sítios altamente reativos do óxido misto de Mg/Al. Os cálculos foram feitos no nível de teoria DFT-GGA, com o pacote QUANTUM ESPRESSO. A simulação computacional não envolveu a perigosa manipulação do agente VX e permitiu o conhecimento necessário para a degradação desse composto neurotóxico.

O composto modelo DMPT, usado neste estudo e em outros trabalhos teóricos, reduziu não só o custo computacional, mas também o número de confôrmeros presentes na estrutura do agente VX. Além disso, o DMPT preserva a ligação neurotóxica P-S. Assim, com relação aos parâmetros geométricos da molécula de VX calculados neste trabalho e comparados à outros resultados teóricos, o composto DMPT se mostrou adequado para simular o tipo de degradação química proposto.

Embora a hidrólise do agente organofosforado VX seja cineticamente lenta e não específica, resultados experimentais e teóricos mostraram que a quebra da ligação neurotóxica P-S pode prevalecer em temperatura ambiente. Da mesma forma, os resultados termodinâmicos obtidos neste trabalho para a reação global de hidrólise da ligação neurotóxica P-S no composto DMPT indicaram que esse processo é espontâneo em toda a faixa de temperatura analisada (100-600 K). Portanto, uma vez que os produtos formados pela simples hidrólise da ligação neurotóxica P-S do agente VX são termodinamicamente mais estáveis, pôde-se descartar os produtos de uma possível concorrente

hidrólise não desejada da ligação P-O, que foram termodinamicamente desfavoráveis.

Na primeira parte do mecanismo de reação proposto, os sítios superficiais representados pela dopagem com Al são termodinamicamente mais seletivos até 420 K para a adsorção do composto DMPT na superfície de MgO(001). Contudo, após a etapa inicial de adsorção, a reação elementar de dissociação do composto DMPT pela quebra da ligação neurotóxica S-P é termodinamicamente estável em ambos os modelos de superfícies sem defeitos e dopada com Al. Assim, o processo dissociativo na superfície de MgO(001) é a etapa que controla a decomposição química do composto DMPT, pois será pouco influenciada pela termodinâmica da etapa adsortiva. Esta hipótese foi comprovada pelas variações da energia livre de Gibbs para a soma dos processos de adsorção e dissociação do composto DMPT. Por outro lado, já em comparação com a estabilidade termodinâmica dos produtos calculados a partir da reação global de hidrólise do composto DMPT, a superfície de MgO(001) dopada com Al favorece a reação catalítica a partir de 335 K. No caso do terraço, somente após 500 K o intermediário formado é menos estável que os produtos da hidrólise.

Portanto, com base nos resultados termodinâmicos para a adsorção e dissociação do composto DMPT na superfície de MgO(001) dopada com Al, a reação de desativação química do agente VX já ocorre a partir da temperatura de 335 K. Posteriormente, com o aumento da temperatura, os sítios do terraço de MgO(001) também participam do processo de degradação. Todos estes resultados condizem com dados experimentais em presença de água superficial. Além disso, de acordo com os cálculos das barreiras energéticas para a reação elementar de dissociação da molécula de DMPT, a barreira de reação no sentido de formação do intermediário dissociado na superfície dopada com Al é 49,0 kJ/mol menor do que o mesmo processo para o intermediário dissociado no terraço de MgO(001). Assim, a taxa de reação catalítica tende a ser maior nos sítios representados pela dopagem com Al, mas também depende do processo de hidroxilação/protonação da superfície de MgO(001).

Como defeitos pontuais promovem a hidroxilação/protonação da superfície de MgO (CHIZALLET, 2006), na etapa da reação elementar de adsorção e dissociação de moléculas de água só foi considerado o terraço de MgO(001), em que uma única molécula da água é quimissorvida somente até 270 K. Por outro lado, em conjunto com esse processo quimissorativo no terraço de MgO(001), as interações intermoleculares foram essenciais para o posterior processo de dissociação parcial verificado para a adsorção de um dímero e um trímero de moléculas de água. Assim, o terraço de MgO(001) tem um papel importante de receptor de carga eletrônica, em que as moléculas de água co-adsorvidas estabilizam os íons H^+ e OH^- superficiais.

A partir dos resultados termodinâmicos da quimissorção seguida pela dissociação parcial de duas e três moléculas de água e que ocorrem respectivamente até 401 e 471 K, pôde-se concluir que a etapa dissociativa depende da adsorção. Em outras palavras, diferentemente da dissociação do composto DMPT, a dissociação parcial de duas e três moléculas de água é termodinamicamente dependente do produto da adsorção química. Contudo, por serem semelhantes e facilmente superadas, as barreiras energéticas para a dissociação parcial de duas e três moléculas de água indicam que o terraço de MgO(001) pode ser inicialmente hidroxilado/protonado a partir da interação com um dímero de moléculas de água. Na literatura, isso só aconteceria a partir de três moléculas de água.

Por outro lado, apesar da reação de dissociação do dímero de moléculas de água no terraço de MgO(001) promover a etapa inicial de hidroxilação/protonação dessa superfície, essa situação não favorece a migração dos íons H^+ e OH^- . As barreiras energéticas calculadas para o processo de migração desses íons no terraço de MgO(001) são desfavoráveis. Com relação à dissociação de uma molécula de água no modelo de superfície de MgO(001) dopada com Al, as barreiras energéticas calculadas na migração do H^+ em dois diferentes caminhos mostraram que, mesmo que possibilite a dissociação a partir de uma molécula de água, defeitos pontuais também não favorecem o processo de migração iônica.

Portanto, para que ocorra a etapa da reação elementar de recombinação dos íons $[PO(CH_3)(OCH_3)]^+$, $[SCH_3]$, HO^- e H^+ , os processos de quimissorção dissociativa do composto DMPT e de moléculas de água devem ocorrer principalmente em regiões da superfície de MgO(001) muito próximas. De acordo com os resultados deste trabalho essa situação pode acontecer, pois, além de serem mais seletivos para a dissociação do composto DMPT, os sítios relacionados à dopagem com Al estão rodeados por sítios do terraço de MgO(001) que, por sua vez, favorecem a dissociação parcial de moléculas de água.

Assim, após essa recombinação iônica, há a formação dos produtos neurotxicamente inativos P1 $[HOPO(CH_3)(OCH_3)]$ e P2 $[HSCH_3]$. Em comparação com as temperaturas de formação dos produtos de dissociação para as moléculas de DMPT e água, P1 e P2 podem ser termodinamicamente formados e, conseqüentemente, desorvidos na presença de ambos os modelos propostos para a superfície de MgO(001). Contudo, esses produtos de desorção são termodinamicamente favorecidos principalmente a partir da superfície dopada com Al, que também se mostrou mais eficiente e seletiva nas outras etapas elementares do mecanismo proposto para a hidrólise do composto DMPT pela superfície de MgO(001).

De forma geral, a superfície de MgO(001) atua como um possível catalisador para a degradação do composto DMPT, com uma maior eficiência e seletividade dos sítios provenientes da dopagem com Al em relação aos do terraço da superfície de MgO(001). Este trabalho mostrou que a interação direta do composto organofosforado com defeitos pontuais favorece a degradação química, mesmo que a superfície de MgO(001) não esteja totalmente hidroxilada. Portanto, todos esses resultados têm uma importante aplicação em futuros estudos sobre a reação de degradação do agente VX na mesma superfície de MgO(001) com outros tipos de defeitos ou mesmo em outras superfícies desenvolvidas pelo mesmo grupo de pesquisa.

Assim, esta tese contribui cientificamente para a área de catálise e de superfícies de óxidos na desativação de agentes neurotóxicos, principalmente os agentes tipo-V. Além disso, possibilitará desenvolver novas tecnologias para a defesa nacional com o intuito de possibilitar a degradação química desses tipos de compostos sem afetar o meio ambiente.

7 – REFERÊNCIAS

ABBET, S.; RIEDO, E.; BRUNE, H.; HEIZ, U.; FERRARI, A. M.; GIORDANO, L.; PACCHIONI, G. Identification of Defect Sites on MgO(100) Thin Films by Decoration with Pd Atoms and Studying CO Adsorption Properties; *J. Am. Chem. Soc.* v.123, p.6172, 2011.

AHDJOU DJ, J.; MARKOVITS, A.; MINOT, C. Hartree-Fock periodic study of the chemisorption of small molecules on TiO₂ and MgO surfaces; *Catal. Today*, v.50, p.541, 1999.

AL-ABADLEH, H. A.; AL-HOSNEY, H. A.; GRASSIAN, V. H. Oxide and carbonate surfaces as environmental interfaces: the importance of water in surface composition and surface reactivity; *J. Mol. Catal. A: Chem. A*, v.228, p.47, 2005.

ALCÁCER, L.; Textos de Física do Estado Sólido; 2009; http://www.lx.it.pt/~alcacer/FES_2009.pdf.

ALMEIDA, A. L.; MARTINS, J. B. L.; TAFT, C. A. Ab initio and semiempirical studies of the adsorption and dissociation of water on pure, defective, and doped MgO(001) surfaces; *J. Chem. Phys.*, v.109, p.3671, 1998.

ALMEIDA, A. L.; MARTINS, J. B. L.; LONGO, E.; FURTADO, N. C.; TAFT, C. A.; SAMBRANO, J. R.; LESTER, Jr. W. A. Theoretical Study of MgO(001) Surfaces: Pure, Doped with Fe, Ca, and Al, and with and without Adsorbed Water; *Int. J. Quantum Chem.*, v.84, p.705, 2001.

ALVIM, R. S.; BORGES Jr, I.; COSTA, D. G.; LEITÃO, A. A. Density-Functional Theory Simulation of the Dissociative Chemisorption of Water Molecules on the MgO(001) Surface; *J. Phys. Chem. C*, v.116, p.738, 2012.

ANCHELL, J. L.; HESS, A. C. H₂O Dissociation at Low-Coordinated Sites on (MgO)_n Clusters, n = 4, 8; *J. Phys. Chem.*, v.100, p.18317, 1996.

ARAY, Y.; ROSILLO, F.; MURGICH, J. Ab-Initio Calculation of the Charge Topology of the Oxygen Active Site of the (001) Surface of Pure and Doped MgO; *J. Am. Chem. Soc.*, v.116, p.10639, 1994.

ASHCROFT, N.W; MERMIN, N.D.; *Solid State Physics*, Saunders College Publishing, Philadelphia, 1976.

BAILLY M.-L.; CHIZALLET, C.; COSTENTIN, G.; KRAFFT, J.-M.; LAURON-PERNOT, H.; CHE, M. A spectroscopy and catalysis study of the nature of active sites of MgO catalysts: Thermodynamic Brønsted basicity versus reactivity of basic sites; *J. Catal.*, v.235, p.413, 2005.

BANDYOPADHYAY, I.; KIM, M. J.; LEE, Y. S.; CHURCHILL, D. G. Favorable Pendant-Amino Metal Chelation in VX Nerve Agent Model Systems; *J. Phys. Chem. A*, v.110, p.3655, 2006.

BARANEK, P; PINARELLO, G.; PISANI, C.; DOVESI, R. Ab initio study of the cation vacancy at the surface and in bulk MgO; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v.2, p.3893, 2000.

BECK, J. M.; HADAD C. M. Hydrolysis of nerve agents by model nucleophiles: A computational study; *Chem.-Biol. Interact.*, v.175, p.200, 2008.

BERG, M.; JÄRÅS, S. High temperature stable magnesium oxide catalyst for catalytic combustion of methane: A comparison with manganese- substituted barium hexaaluminate; *Catal. Today*, v.26, p.223, 1995.

BERMUDEZ, V, M. Computational Study of Environmental Effects in the Adsorption of DMMP, Sarin, and VX on γ -Al₂O₃: Photolysis and Surface Hydroxylation; *J. Phys. Chem. C*, v.113, p.1917, 2009.

BORN, M.; OPPENHEIMER, J. R. *Ann. Phys. Leipzig*, v.84, p.457, 1927.

BREVETT, C. A. S.; SUMPTER, K. B.; PENCE, J.; NICKOL, R. G.; KING, B. E.; GIANNARAS, C. V.; DURST, H. D. Evaporation and Degradation of VX on Silica Sand; *J. Phys. Chem. C*, v.113, p.6622, 2009.

CAPELLE, K. A bird's-eye view of density-functional theory, resumo publicado na revista da Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica, Editora Livraria da Física, Juiz de Fora 2002.

CAPELLE, K. A bird's-eye view of density-functional theory; *Brazilian J. Phys.*, v.36, p.1318, 2006.

CARRASCO, E.; BROWN, M. A.; STERRER, M.; FREUND, H.-J.; KWAPIEN, K.; SIERKA, M.; SAUER, J. Thickness-Dependent Hydroxylation of MgO(001) Thin Films; *J. Phys. Chem. C*, v.114, p.18207, 2010.

CASPERSEN, K. J.; CARTER, E. A. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., v.102, p.6738, 2005.

CHIZALLET, C.; COSTENTIN, G.; CHE, M.; DELBECQ, F.; SAUTET, P. Revisiting Acido-basicity of the MgO Surface by Periodic Density Functional Theory Calculations: Role of Surface Topology and Ion Coordination on Water Dissociation; *J. Phys. Chem.*, v.110, p.15878, 2006.

CHIZALLET, C.; PETITJEAN, H.; COSTENTIN, G.; LAURON-PERNOT, H.; MAQUET, J.; BONHOMME, C.; CHE, M. Identification of the OH groups responsible for kinetic basicity on MgO surfaces by ¹H MAS NMR; *J. Catal.*, v.268, p.175, 2009.

CHO, J. H.; PARK, J. M.; KIM, K. S. Influence of intermolecular hydrogen bonding on water dissociation at the MgO(001) surface; *Phys. Rev. B*, v.62, p.9981, 2000.

CHORKENDORFF, I.; NIEMANTSVERDRIET, J. W. Concepts of Modern Catalysis and Kinetics WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2007.

COSTA, D.; CHIZALLET, C.; EALET, B.; GONIAKOWSKI, J.; FINOCCHI, F. Water on extended and point defects at MgO surfaces; *J. Chem. Phys.*, v.125, p.054702-1, 2006.

DANIEL, K. A.; KOPFF, L. A.; PATTERSON, E. V. Computational studies on the solvolysis of the chemical warfare agent VX ; *J. Phys. Org. Chem.* v.21, p.321, 2008.

DELFINO, R. T.; RIBEIRO, T. S.; FIGUEROA-VILLAR, J. D. Organophosphorus Compounds as Chemical Warfare Agents: a Review; *J. Braz. Chem. Soc.*, v.3, p.407, 2009.

D'ERCOLE, A.; FERRARI, A. M.; PISANI, C. J. On the role of electrostatics in the heterolytic splitting of covalent bonds at defective oxide surfaces; *Chem. Phys.*, v.115, p.509, 2001.

DIWALD, O.; KNÖZINGER, E. J. Intermolecular Electron Transfer on the Surface of MgO Nanoparticles; *Phys. Chem. B*, v.106, p.3495, 2002.

DOMINGOS, J. B.; LONGHINOTTI, E.; MACHADO, V. G.; NOME, F. A química dos ésteres de fosfato; *Quim. Nova*, v.26, p.745, 2003.

DOROFEEVA, O.; RYZHOVA, O. N.; ZVEREV, V. G. Computational study of the thermodynamic properties of organophosphorus(V) compounds; *J. Mol. Struct.: Theochem.*, v.811, p.267, 2007.

CASSAGNE, T.; CRISTAU, H-J.; DELMAS, G.; DESGRANGES, M.; LION, C.; MAGNAUD, G.; TORRIELLES, E.; VIRIEUX, D. Destruction of Chemical Warfare Agents VX and Soman by α -Nucleophiles as Oxidizing Agents; *Heteroat. Chem.*, v.12, p.485, 2001.

ENGKVIST, O.; STONE, A. J. Adsorption of water on the MgO(001) surface; *Surf. Sci.*, v.437, p.239, 1999.

EKERDT, J. G.; KLABUNDE, K. J.; SHAPLEY, J. R.; WHITE, J. M.; YATES, J. T. Jr. Surface Chemistry of Organophosphorus Compounds; *J. Phys. Chem.*, v.92, p.6182, 1988.

ÉL'KIN, P. M.; PULIN, V. F.; KLADIEVA, A. S. Vibrational spectra of conformers of V and V_x gases; *J. Appl. Spectrosc.*, v.76, p.894, 2009.

FERNÁNDEZ-RAMOS, A.; ELLINGSON, B. A. ; MEANA-PAÑEDA, R.; MARQUES, J. M. C. ; TRUHLAR, D. G. Symmetry numbers and chemical reaction rates ; *Theor. Chem. Account.* v.118, p.813, 2007.

FERRARI, A. M.; PACCHIONI, G. Electronic Structure of F and V Centers on the MgO Surface; *J. Chem. Phys.*, v.99, p.17010, 1995.

FERRARI, A. M.; PACCHIONI, G. Surface reactivity of MgO oxygen vacancies: electrostatic mechanisms in the formation of O₂⁻ and CO⁻ species; *J. Chem. Phys.*, v.107, p.2066, 1997.

FERRY, D.; GLEBOV, A.; SENZ, V., SUZANNE, J.; TOENNIES, J. P.; WEISS, H. The properties of a two-dimensional water layer on MgO(001); *Surf. Sci.*, v.377, p.634, 1997.

FERRY, D.; PICAUD, S.; HOANG, P. N. M.; GIRARDET, C.; GIORDANO, L.; DEMIRDJIAN, B.; SUZANNE, J. Water monolayers on MgO(100): structural investigations by LEED experiments, tensor LEED dynamical analysis and potential calculations; *Surf. Sci.*, v.409, p.101, 1998.

FINOCCHI, F.; GONIAKOWSKI, J.; NOGUERA, C. Interaction between oxygen vacancies on MgO(100); *Phys. Rev. B*, v.59, p.5178, 1999.

FIOLHAIS, C.; NOGUEIRA, F.; MARQUES, M.; (Eds.), A Primer in Density Functional Theory; *Springer Lecture Notes in Physics*; v.620, 2003.

GAZZANO, M.; KAGUNYA, W.; MATTEUZZI, D.; VACCARI, A. Neutron Diffraction Studies of Polycrystalline Ni/Mg/Al Mixed Oxides Obtained from Hydrotalcite-like Precursors; *J. Phys. Chem. B*, v.101, p.4514, 1997.

GEE, R. H.; KUO, I-F. W.; CHINN, S. C.; RABER, E. First-principles molecular dynamics simulations of condensed-phase V-type nerve agent reaction pathways and energy barriers; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v.14, p.3316, 2012.

GIANNOZZI, P.; BARONI, S.; BONINI, N.; CALANDRA, M.; CAR, R.; et. al. Quantum ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials; *J. Phys. Condes. Mater.*; v.21; p.395502; 2009.

GILLAN, M. J.; KANTOROVICH, L. N.; LINDAN, P. J. Modelling of oxide surfaces; *Curr. Opin. Solid St. M.*, v.1, p.820, 1996.

GIORDANO, L.; GONIAKOWSKI, J.; SUZANNE, J. Partial Dissociation of Water Molecules in the (3x2) Water Monolayer Deposited on the MgO (100) Surface; *Phys. Rev. Lett.*, v.81, p.1271, 1998.

GIORDANO, L.; GONIAKOWSKI, J.; SUZANNE, J. Reversibility of water dissociation on the MgO(100) surface; *Phys. Rev. B*, v.62, p.15406, 2000.

GIORDANO, L.; FERRARI, A. M., Modified Ion Pair Interaction for Water Dimers on Supported MgO Ultrathin Films; *J. Chem. Phys. C*, v.116, p.20349, 2012.

HAMANN, D. R.; SCHLÜTER, M.; CHIANG, C. Norm-Conserving Pseudopotentials; *Phys. Rev. Lett.*, v.43, p.1494, 1979.

HEIDBERG, J.; REDLICH, B.; WETTER, D. Adsorption of water vapor on the MgO(100) single crystal surface; *Phys. Chem.*, v.99, p.1333, 1995.

HENDERSON, M. A. The interaction of water with solid surfaces: fundamental aspects revisited; *Surf. Sci. Rep.*, v.46, p.1, 2002.

HENKELMAN, G.; UBERUAGA, B.P.; JÓNSSON, H. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths; *J. Chem. Phys.*, v.113, n.22, p.9901-9904, 2000.

HENKELMAN, G.; JÓHANNESSON, G.; JÓNSSON, H. Methods for Finding Saddle Points and Minimum Energy Paths; *Prog. Theor. Chem. Phys.*, v.5, p.269-302, 2002.

HENRICH, V. E.; COX, P. A. *The Surface Science of Metal Oxides* Cambridge University Press 1994.

HERRING, C. The New Method for Calculating Wave Functions in Crystals; *Phys. Rev.* v.57, p.1169, 1940.

HOHENBERG, P; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas; *Phys. Rev. B*, v.136, p.864, 1964.

HONKALA, K.; HELLMAN, A.; GRONBECK, H. Water Dissociation on MgO/Ag(100): Support Induced Stabilization or Electron Pairing?; *J. Chem. Phys. C*, v.114, p.7070, 2010.

HU, X. L.; KLIMEŠ, J.; MICHAELIDES, A. Proton transfer in adsorbed water dimers; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v.12, p.3953, 2010.

JOHNSON, M. A.; STEFANOVICH, E. V.; TRUONG, T. N. Dissociation of Water at the MgO(100)-Water Interface: Comparison of Theory with Experiment; *J. Chem. Phys. B*, v.103, p.3391, 1999.

JUG, K.; HEIDBERG, B.; BREDOW, T. Cyclic Cluster Study on the Formation of Brucite from Periclase and Water; *J. Chem. Phys. C*, v.111, p.13103, 2007.

KEANE, M. A. Ceramics for catalysis; *J. Mat. Sci.*, v.38, p.4661, 2003.

KHAN, M. A. S.; KESHARWANI, M. K.; BANDYOPADHYAY, T.; GANGULY, B. Solvolysis of chemical warfare agent VX is more efficient with hydroxylamine anion: A computational study; *J. Mol. Graphics Modell.*, v.28, p.177, 2009.

KIDDLE, J. J.; MEZYK, S. P. Reductive Destruction of Chemical Warfare Agent Simulants in Water; *J. Phys. Chem. B*, v.108, p.9568, 2004.

KOLASINSKI, K. W. Surface Science: Foundations of Catalysis and Nanoscience John Wiley & Sons, Ltd, England, 2008.

KOLODZIEJCZYK, W.; MAJUMDAR, D.; ROSZAK, S.; LESZCZYNSKI, J. Probing the role of P=O stretching mode enhancement in nerve-agent sensors: Simulation of the adsorption of diisopropylfluorophosphate on the model MgO and CaO surfaces; *Chem. Phys. Lett.*, v.450, p.138, 2007.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects; *Phys. Rev. A*; v. 140, p.1133, 1965.

KOHN, W. Nobel Lecture: Electronic structure of matter - wave functions and density functionals. *Rev. Mod. Phys.*, v.71, p.1253, 1999.

KUO, L. Y.; ADINT, T. T.; AKAGI, A. E.; ZAKHAROV, L. Degradation of a VX Analogue: First Organometallic Reagent To Promote Phosphonothioate Hydrolysis Through Selective P-S Bond Scission; *Organometallics*, v.27, p.2560, 2008.

LANGEL, W.; PARRINELLO, M. Hydrolysis at Stepped MgO Surfaces; *Phys. Rev. Lett.*, v.73, p.504, 1994.

LANGEL, W.; PARRINELLO, M. Ab initio molecular dynamics of H₂O adsorbed on solid MgO; *J. Chem. Phys.*, v.103, p.3240, 1995.

LI, Y.-X.; SCHLUP, J. R.; KLABUNDE, K. J. Fourier Transform Infrared Photoacoustic Spectroscopy Study of the Adsorption of Organophosphorus Compounds on Heat-Treated Magnesium Oxide; *Langmuir*, v.7, p.1394, 1991.

LI, Y.-X.; KOPER, O.; ATTEYA, M.; KLABUNDE, K. J. Adsorption and Decomposition of Organophosphorus Compounds on Nanoscale Metal Oxide Particles. In Situ GC-MS Studies of Pulsed Microreactions over Magnesium Oxide; *Chem. Mater.*, v.4, p.323, 1992.

LIU, P.; KENDELEWICZ, T.; BROWN JR, G. E.; PARKS, G. A. Reaction of water with MgO(100) surfaces. Part I: Synchrotron X-ray photoemission studies of low-defect surfaces; *Surf. Sci.*, v.412/413, p.287-314, 1998.

LIU, P.; KENDELEWICZ, T.; BROWN JR, G. E. Reaction of water with MgO(100) surfaces. Part II: Synchrotron photoemission studies of defective surfaces; *Surf. Sci.*, v.412/413, p.315-332, 1998.

LIU, P.; KENDELEWICZ, T.; NELSON, E. J.; BROWN JR, G. E. Reaction of water with MgO(100) surfaces: Part III. X-ray standing wave studies; *Surf. Sci.*, v.415, p.156-169, 1998.

LIU, Y.; MA, Q.; HE, H. Comparative study of the effect of water on the heterogeneous reactions of carbonyl sulfide on the surface of α -Al₂O₃ and MgO; *Atmos. Chem. Phys.*, v.9, p.6273, 2009.

LIU, G.; JI, S.; YIN, L.; FEI, G.; YE, C. An investigation of the electronic properties of MgO doped with group III, IV, and V elements: trends with varying dopant atomic number; *J. Phys.: Condens. Matter*, v.22, p.046002, 2010.

MACHADO, V. G.; NOME, F. Compostos Fosfatados Ricos em Energia; *Quim. Nova*, v.22, p.351, 1999.

MASTRANTONIO, G.; MACK, H.-G.; VÉDOVA, C. O. D. Interpretation of the mechanism of acetylcholinesterase inhibition ability by organophosphorus compounds through a new conformational descriptor. an experimental and theoretical study; *J. Mol. Model.*, v.14, p.813, 2008.

MAKOV, G.; PAYNE, M. C. Periodic boundary conditions in *ab initio* calculations; *Phys. Rev. B.*; v. 51, n. 7; p. 4014; 1995.

MCQUARRIE, D. A. *Statistical Mechanics*; University Science Books: Mill Valley, CA, 2000.

MEJIAS, J. A.; BERRY, A. J.; REFSON, K.; FRASER, D. G. The kinetics and mechanism of MgO dissolution; *Chem. Phys. Lett.*, v.314, p.558, 1999.

MÉNÉTRY, M.; MARKOVITS, A.; MINOT, C. Formation of Schottky Defects at the Surface of MgO, TiO₂, and SnO₂: A Comparative Density Functional Theoretical Study; *J. Phys. Chem. B*, v.108, p.12858, 2004.

MICHALKOVA, A.; GORB, L.; ILCHENKO, M.; ZHIKOL, O. A.; SHISHKIN, O. V.; LESZCZYNSKI, J. Adsorption of Sarin and Soman on Dickite: An *ab Initio* ONIOM Study; *J. Phys. Chem. B*, v.108, p.1918, 2004.

MICHALKOVA, A.; ILCHENKO, M.; GORB, L.; LESZCZYNSKI, J. Theoretical Study of the Adsorption and Decomposition of Sarin on Magnesium Oxide; *J. Phys. Chem. B*, v.108, p.5294, 2004.

MICHALKOVA, A.; LESZCZYNSKI, J. Interactions of nerve agents with model surfaces: Computational approach; *J. Vac. Sci. Technol. A*, v.28, p.1010, 2010.

MICHALKOVA, A.; MARTINEZ, J.; ZHIKOL, O. A.; GORB, L.; SHISHKIN, O. V.; LESZCZYNSKA, D.; LESZCZYNSKI, J. Theoretical Study of Adsorption of Sarin and Soman on Tetrahedral Edge Clay Mineral Fragments; *J. Phys. Chem. B*, v.110, p.21175, 2006.

MICHALKOVA, A.; PAUKKU, Y.; MAJUMDAR, D.; LESZCZYNSKI, J. Theoretical study of adsorption of tabun on calcium oxide clusters; *Chem. Phys. Lett.*, v.438, p.72, 2007.

MITCHELL, M. B.; SHEINKER, V. N.; MINTZ, A. Adsorption and Decomposition of Dimethyl Methylphosphonate on Metal Oxides; *J. Phys. Chem. B*, v.101, p.11192, 1997.

MUNRO, N. B.; TALMAGE, S. S.; GRIFFIN, G. D.; WATERS, L. C.; WATSON, A. P.; KING, J. F.; HAUSCHILD, V. The Sources, Fate, and Toxicity of Chemical Warfare Agent Degradation Products; *Environ. Health Perspect.*, v.107, p.933, 1999.

NARSKE, R. M.; KLABUNDE, K. J.; FULTZ, S. Solvent Effects on the Heterogeneous Adsorption and Reactions of (2-Chloroethyl)ethyl Sulfide on Nanocrystalline Magnesium Oxide; *Langmuir*, v.18, p.4819, 2002.

NEWBERG, J. T.; STARR, D. E.; YAMAMOTTO, S.; KAYA, S.; KENDELEWICZ, T.; MYSAK, E. R.; PORSGAARD, S.; SALMERON, M. B.; BROWN, Jr. G. E.; NILSSON, A.; BLUHM, E. R. Autocatalytic Surface Hydroxylation of MgO(100) Terrace Sites Observed under Ambient Conditions; *J. Phys. Chem. C*, v.115, p.12864, 2011.

NIEMINEN, R. M. Issues in first-principles calculations for defects in semiconductors and oxides; *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, v.17, p.084001, 2009.

NORADOUN, C. E.; MEKMAYSY, C. S.; HUTCHESON, R. M.; CHENG, I. F. Detoxification of malathion a chemical warfare agent analog using oxygen activation at room temperature and pressure; *Green Chem.*, v.7, p.426, 2005.

ODELIUS, M. Mixed Molecular and Dissociative Water Adsorption on MgO[100]; *Phys. Rev. Lett.*, v.82, p.3919, 1999.

PACCHIONI, G.; PESCARMONA, P. Structure and stability of oxygen vacancies on sub-surface, terraces, and low-coordinated surface sites of MgO: an ab initio study; *Surf. Sci.*, v.412/413, p.657, 1998.

PACCHIONI, G.; FERRARI, A. M. Surface reactivity of MgO oxygen vacancies; *Catal. Today*, v.50, p.533, 1999.

PARLINSKI, K. *Ab initio* calculations of surface phonons from a direct method with a filling slab approach: MgO(001) and Li/ Mg(001) surfaces; *Phys. Rev. B*, v.74, p.184309, 2006.

PARR, R. G.; YANG, W. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules; *Oxford University Press*, Oxford, 1989.

PAUKKU, Y.; MICHALKOVA, A.; MAJUMDAR, D.; LESZCZYNSKI, J. Investigation on the low energy conformational surface of tabun to probe the role of its different conformers on biological activity; *Chem. Phys. Lett.*, v.422, p.317, 2006.

PAUKKU, Y.; MICHALKOVA, A.; LESZCZYNSKI, J. Quantum-Chemical Comprehensive Study of the Organophosphorus Compounds Adsorption on Zinc Oxide Surfaces; *J. Phys. Chem. C*, v.113, p.1474, 2009.

PAYNE, M. C.; TETER, M.P.; ALLAN, D. C.; ARIAS, T.A.; JOANNOPOULOS, J. D. Iterative minimization techniques for abinitio total-energy calculations - molecular-dynamics and conjugate gradients; *Rev. Mod. Phys.*, v.64, p.1045, 1992.

PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-Interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B*, v.23, p.5048, 1981.

PERDEW, J.P.; WANG, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy; *Phys. Rev. B*, v.45, p.13244, 1992.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M.; Generalize gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, v.77; p.3865; 1996.

PHILLIPS, J. C.; KLEINMAN, L. New Method for Calculating Wave Functions in Crystals and Molecules; *Phys. Rev.*, v.116, p.287, 1959.

PRINETTO, F.; GHIOTTI, G.; DURAND, R.; TICHIT, D. Investigation of Acid-Base Properties of Catalysts Obtained from Layered Double Hydroxides; *J. Phys. Chem. B*, v.104, p.11117, 2000.

REEVES, T. E.; WALES, M. E.; GRIMSLEY, J. K.; LI, P.; CERASOLI, D. M.; WILD, J. R. Balancing the stability and the catalytic specificities of OP hydrolases with enhanced V-agent activities; *Protein Eng., Des. Sel.*, v.21, p.405, 2008.

REFSON, K.; WOGELIUS, R. A.; FRASER, D.G., PAYNE M. C.; LEE, M. H.; MILMAN, V. Water chemisorption and reconstruction of the MgO surface; *Phys. Rev. B*, v.52, p.10823, 1995.

REVELES, J. U.; KÖSTER, A. M.; KHANNA, S. N.; QUINTANAR, C. Surface Oxygen Diffusion into Neutral, Cationic, and Dicationic Oxygen Vacancies on MgO(100) Surfaces; *J. Phys. Chem. C*, v.114, p.12265, 2010.

ROHRER, C. L.; ROHRER, G. S.; Monte Carlo Simulations of Mg(Al)O Solid Solutions Based on Crystal Chemical Rules; *Chem. Mater.*, v.6, p.501, 1994.

SAWADA, S.; NAKAMURA, K. Theory of surface rumpling in rock-salt structured ionic crystals; *J. Phys. C: Solid State Phys.*, v.12, p.1183, 1979.

SCAMEHORN, C. A.; HESS, A. C.; MCCARTHY, M. I. Theoretical Study of Adsorption of Water Dimer on the Perfect MgO(100) Surface: Molecular Adsorption versus Dissociative Chemisorption; *J. Chem. Phys.*, v.99, p.2786, 1993.

SCAMEHORN, C. A.; HARRISON, N. M.; MCCARTHY, M. I. Water chemistry on surface defect sites: Chemidissociation versus physisorption on MgO(001); *J. Chem. Phys.*, v.101, p.1547, 1994.

SCANDOLO, S; GIANNOZZI, P.; CAVAZZONI, C.; GIRONCOLI, S.; PASQUARELLO, A.; BARONI, S. Z. *Kristallogr.*, v.220, p.574, 2005.

ŠEČKUTĚ, J.; MENKE, J. L.; EMNETT, R. J.; PATTERSON, E. V. and CRAMER, C. J. Ab Initio Molecular Orbital and Density Functional Studies on the Solvolysis of Sarin and O,S-Dimethyl Methylphosphonothiolate, a VX-like Compound; *J. Org. Chem.*, v.70, p.8649, 2005.

SHEN, J.; KOBE, J. M.; CHEN, Y.; DUMESIC, J. A. Synthesis and Surface Acid/Base Properties of Magnesium-Aluminum Mixed Oxides Obtained from Hydrotalcites; *Langmuir*, v.10, p.3902, 1994.

SHEPPARD, D.; TERRELL, R.; HENKELMAN, G. Optimization methods for finding minimum energy paths. *J. Chem. Phys.*, v.128, p.134106, 2008.

SILVA, G. R.; BORGES Jr., I.; FIGUEROA-VILLAR, J. D.; CASTRO, A. T. Defesa química: histórico, classificação dos agentes de guerra e ação dos neurotóxicos; *Quim. Nova*, v.35, p.2083, 2012.

SMITH, B. M. Catalytic methods for the destruction of chemical warfare agents under ambient conditions; *Chem. Soc. Rev.*, v.37, p.470, 2008.

STEINER, T. The Hydrogen Bond in the Solid State; *Angew. Chem. Int. Ed.*, v.41, p.48, 2002.

TANG, H.; CHENG, Z.; ZHU, H.; ZUO, G.; ZHANG, M. Effect of acid and base sites on the degradation of sulfur mustard over several typical oxides; *Appl. Catal. B*, v.79, p.323, 2008.

TOSONI, S.; SAUER, J. Accurate quantum chemical energies for the interaction of hydrocarbons with oxide surfaces: CH₄/MgO(001); *Phys. Chem. Chem. Phys.* v.2, p.14330, 2010.

VAISS, V. S.; BORGES Jr., I.; LEITÃO, A. A. *J. Phys. Chem. C* v.115, p.24937, 2011.

VALENTE, J. S.; LIMA, E.; TOLEDO-ANTONIO, J. A.; CORTES-JACOME, M. A.; LARTUNDO-ROJAS, L.; MONTIEL, R.; PRINCE, J. Comprehending the Thermal Decomposition and Reconstruction Process of Sol-Gel MgAl Layered Double Hydroxides; *J. Phys. Chem. C*, v.114, p.2089, 2010.

VANDERBILT, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism; *Phys. Rev. B*. v. 41, p.7892, 1990.

WAGNER, G. W.; BARTRAM, P. W.; KOPER, O.; KLABUNDE, K. J. Reactions of VX, GD, and HD with Nanosize MgO; *J. Phys. Chem. B*, v.103, p.3225, 1999.

WAGNER, G. W.; CHEN, Q.; WU, Y. Reactions of VX, GD, and HD with Nanotubular Titania; *J. Phys. Chem. C*, v.112, p.11901, 2008.

WAGNER, G. W.; YANG, Y.-C. Rapid Nucleophilic/Oxidative Decontamination of Chemical Warfare Agents; *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.41, p.1925, 2002.

WANG, J.; GU, J.; LESZCZYNSKI, J. Phosphonylation Mechanisms of Sarin and Acetylcholinesterase: A Model DFT Study; *J. Phys. Chem. B*, v.110, p.7567, 2006.

WANG, Y.; TRUONG, T. N. Theoretical Study of Adsorption of Water Dimer on the Perfect MgO(100) Surface: Molecular Adsorption versus Dissociative Chemisorption; *J. Phys. Chem. B*, v.108, p.3289, 2004.

WU, M.-C.; ESTRADA, C. A.; GOODMAN, D. W. New Approach to High-Resolution Electron-Energy-Loss Spectroscopy of Polar Materials: Studies of Water and Methanol Adsorption on Ultrathin MgO(100) Films; *Phys. Rev. Lett.*, v.67, p.2910, 1991.

XU, C.; GOODMAN, D. W. Structure and geometry of water adsorbed on the MgO(100) surface; *Chem. Phys. Lett.*, v.265, p.341, 1997.

XU, L.; HENKELMAN, G.; CAMPBELL, C. T.; JÓSSON, H. Pd diffusion on MgO(1 0 0): The role of defects and small cluster mobility; *Surf. Sci.*, v.600, p.1351, 2006.

YANG, Y.-C.; BAKER, J. A.; WARD, J. R. Decontamination of Chemical Warfare Agents; *Chem. Rev.*, v.92, p.1729, 1992.

YANG, Y.-C. Chemical Detoxification of Nerve Agent VX; *Acc. Chem. Res.*, v.32, p.109, 1999.

YANG, Y.-C.; SZAFRANIEC, L. L.; BEAUDRY, W. T.; ROHRBAUGH, D. K.; PROCELL, L. R.; SAMUEL, J. B. Autocatalytic Hydrolysis of V-Type Nerve Agents; *J. Org. Chem.*, v.61, p.8407, 1996.

YU, Y.; GUO, Q.; LIU, S.; WANG, E. Partial dissociation of water on a MgO(100) film; *Phys. Rev. B*, v.68, p.115414, 2003.

ZUO, G.-M; CHENG, Z.-X; LI, G.-W.; WANG, L.-Y; CHEN, H. Photoassisted Reaction of Chemical Warfare Agent VX Droplets under UV Light Irradiation; *J. Phys. Chem. A*, v.109, p.6912, 2005.

APÊNDICE

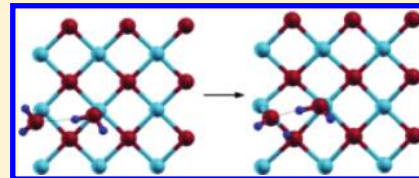
Density-Functional Theory Simulation of the Dissociative Chemisorption of Water Molecules on the MgO(001) Surface

Raphael S. Alvim,[†] Itamar Borges, Jr.,[‡] Deyse G. Costa,[†] and Alexandre A. Leitão^{*,†}

[†]Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG, 36036-330, Brazil

[‡]Departamento de Química, Instituto Militar de Engenharia, Praça General Tibúrcio, 80, Rio de Janeiro, RJ, 22290-270, Brazil

ABSTRACT: The reaction of water molecules with the MgO(001) surface was studied with density-functional theory using periodic boundary conditions for a better understanding about the formation of H⁺ and HO⁻ ions on the MgO(001) terrace through the structural, reaction barrier, and thermodynamic studies. This process is relevant as the initial hydroxylation step of this surface, and it is part of a catalyzed hydrolysis mechanism. The geometries and the dissociation energies of one, two, and three water molecules adsorbed on a clean MgO(001) were obtained and the type of adsorption assessed. Transition states for the dissociation processes were computed. The results show that the adsorption of a single water molecule does not lead to dissociation. For the dimer and trimer of water molecules, one molecule dissociates while the others coadsorbed stabilize the H⁺ and HO⁻ ionic species on the surface. In the two cases, the dissociation products on the surface converged through the formation of hydrogen bonds among the formed hydroxyl and water molecules. As a consequence of these interactions, the protonated surface oxygen anions coexist with the adsorbed hydroxyl ions. The variation of the Gibbs free energy for the adsorption and dissociation processes was calculated in the 100–600 K temperature range including electronic, vibrational, rotational, and translational contributions. The entire process (adsorption + dissociation) is spontaneous up to about 401.2 and 471.1 K for adsorption of two and three water molecules, respectively. The computed energetic barriers are 23.2 and 24.9 kJ/mol for the dissociation of one H₂O in the clusters of two and three water molecules, respectively.



1. INTRODUCTION

Metal oxides attract considerable interest due to a variety of applications in heterogeneous catalysis, gas sensors, waste storage, atmospheric chemistry, and other areas.^{1,2} In these applications, several reactions which can occur on oxide surfaces have been the subject of important studies in surface science.^{3–5} In particular, it is usually accepted that surface properties of many minerals are changed by the presence of water molecules in room temperature conditions. Moreover, the interaction of water molecules with oxide surfaces is also important for the understanding of different environmental phenomena.^{2,6}

Water molecules in contact with metal oxides can be adsorbed without dissociation through physisorption. In many situations, physisorbed water molecules interact more strongly among themselves than with the surface. On the other hand, if the water molecules chemically bond to the surface, or dissociate, a chemisorption takes place. Chemisorbed species experience directional interactions and strongly bond to specific sites.^{1,7,8} Both types of adsorption modes differently affect the surface chemistry² and are very important in the kinetics of hydrolysis reactions.¹

Magnesium oxide (MgO), also known as periclase, is an important mineral that has a rock-salt structure and readily cleaves along the (001) direction, the most stable surface. In this process, it exposes equal numbers of cations and anions on its termination. There is not a remarkable reconstruction on the clean MgO(001) surface, except for the slight rumpling of the topmost surface atoms.⁹ This rumpling arises from the different magnitudes of the mutual induced polarizations by the Mg²⁺ and O²⁻ ions.¹⁰

In the field of heterogeneous catalysis, many reactions involving the acid–basic properties of the MgO surface are well-known.¹¹

Adsorption of water molecules on a perfect MgO(001) surface has been studied experimentally.^{12–16} In particular, during the past few years, there has been a growing interest in the investigation of dissociative chemisorption of water molecules on the MgO surface.¹⁷ The water molecule has a large dipole moment value, and it is a good donor because of its two lone electron pairs. Therefore, the dissociation of a water molecule can be seen as the result of a competition between its basic sites and those of the MgO(001) surface.¹⁸ If the water molecule dissociates, the resulting proton and hydroxyl fragments can respectively bond to the surface oxygen and magnesium ions. For this reason, MgO surfaces play an important role in catalyzed hydrolysis, being also used in important decontamination processes of chemical agents.¹⁹ Additionally, there is the formation of a hydroxylated interface or the adsorption can be undissociated, and, consequently, only the hydrated surface will be formed.²⁰ Increasing the deposition of hydroxyl groups converts the MgO material into the thermodynamically favored Mg(OH)₂ mineral.^{21,22}

Previous theoretical calculations include ab initio and semi-empirical calculations using large cluster models,²³ Hartree–Fock (HF) embedded cluster method,²⁴ periodic Hartree–Fock (PHF) theory with density-functional-based correlation corrections,²⁵

Received: August 19, 2011

Revised: November 28, 2011

Published: December 18, 2011

and clusters built from new potentials employing the intermolecular perturbation theory (IMPT)²⁶ to investigate the initial stage of the hydroxylation reaction on the surface through the adsorption of two to four water molecules. Those works concluded that a single or a water dimer does not spontaneously dissociate on a perfect MgO(001) surface. The dissociative chemisorption of water molecules was observed to be spontaneous on a MgO(001) surface with point defects^{23,27–29} or on low-coordinated sites.^{30,31} Theoretical studies by ab initio calculations of water molecules adsorption on the MgO surface indicate hydroxylation on an interface with multilayers of water molecules,^{32,33} and for the chemisorption reaction involving the polar MgO(111) interface, which forms the (111) hydroxylated surface.³⁴ However, due to the relatively low concentration of surface defects, these results do not explain the formation of the OH monolayer or the Mg(OH)₂ surface.

On the other hand, it was theoretically verified using different approaches^{35–37} and periodic boundary conditions, including ab initio calculations and Car–Parrinello molecular dynamics using B3LYP functional, that a partial chemisorption of water molecules on a perfect MgO(001) surface can happen through the coadsorption of more water molecules. Specifically for two water molecules, one molecule dissociates while the other remains as H₂O molecular, considering that the relative energies of intact and dissociated states are similar.³⁷ This result indicates that the H₂O...H₂O, MgO...H₂O, MgO–(H⁺), and MgO–(HO[–]) intermolecular interactions can cooperatively act to dissociate H₂O. As these interactions may involve charge transfer, the theoretical approach to be used must be carefully chosen in order to realistically characterize the involved reactions and to allow one to describe the many aspects of the initial hydroxylation process. However, the only previous theoretical evidence concerning the initial hydroxylation–hydration reaction on a clean MgO(001)²⁴ comes from small cluster models calculations with 10 atoms. When the clusters are not large enough, an excess electron charge at the corners is formed due to the dangling bonds at the cluster's edge.³⁸ In such case, the frontier bands of the MgO(100) crystal can artificially shift, thus leading to spurious results. In these situations, the free edge boundary approaches, such as the supercell technique with periodic boundary conditions, should give more realistic results.

In this work, we used density-functional theory (DFT) and periodic boundary conditions to investigate the preferential adsorption modes of the water molecules and their dissociative chemisorption on the MgO(001) surface. The geometries and the dissociation energies of one, two, and three water molecules adsorbed on a clean MgO(001) were obtained. The type of adsorption of the water molecules on the MgO(001) surface was evaluated. We also calculated charge density differences, density of states, and reaction barriers and carried out an extensive thermodynamic analysis. Finally, we computed the formation energy of chemisorption products and the possible transition states resulting from this dissociation on the MgO(001) surface.

2. METHODOLOGY

The adsorption and dissociation of water molecules on the MgO(001) surface were investigated using DFT^{39,40} and the GGA exchange–correlation functional of Perdew and Wang (PW91).⁴¹ The PWSCF code,^{42,43} which uses plane-wave-basis and Vanderbilt ultrasoft pseudopotentials,⁴⁴ was employed.

This code allows one to calculate the ground state energy built from the one-electron Kohn–Sham orbitals, calculate atomic forces under different stress conditions, optimize structures, find transition states, and compute phonons. The electronic wave functions were expanded in a plane-wave basis set using a tested cutoff energy convergence of about 408.20 eV. The electronic density was obtained from the wave functions calculated at the (0,0,0) Γ point in the first Brillouin zone.

We constructed slab models of the MgO(001) surface using periodic boundary conditions.⁴⁵ In this approach, the MgO original cell is replicated three times in three dimensions, with a vacuum layer of about 15 Å being introduced along the *z* axis to isolate the top of one slab from the bottom of the next slab. This supercell contains nine Mg and nine O atoms on the surface, and it was used throughout the calculations, being large enough to avoid the interactions among the adsorbed single water molecule and its periodic images. The molecules were adsorbed only on one side of the slab. The positions of the MgO atoms, except for the first atomic layer, were frozen at their converged bulk positions with lattice constant of 4.23 Å because only the geometric parameters of this monolayer are affected in the molecular adsorption processes and suffer reconstruction.⁹ According to low-energy electron diffraction surface experiments, the best model for this surface corresponds to an inward relaxation of no more than 2.5% of the lattice constant in the superficial monolayer and a rumpling of less than about 2% of the O^{2–} ions compared to the Mg²⁺ ions.⁹ The water molecules and the first MgO atomic layer were allowed to fully relax along the calculated Hellmann–Feynman forces until all the residual force components were less than 0.08 eV/Å. We optimized the free water molecule using a supercell of the same dimensions of the one used to optimize the surface.

Based on recent work with CH₄ molecule adsorbed on MgO(001), which reports that the van der Waals interactions contribute just 0.7 kJ/mol of total binding energy,⁴⁶ we do not include long-range dispersion effects since these interactions should be only relevant when the weakly bound systems such as graphite, molecular crystals, and molecules physisorbed on surfaces are treated.

A plot of the charge differences, as defined below, allow us to verify if there is formation of bonds as a result of a chemical interaction, or a weak bonding indicating a physical interaction between a water molecule and the MgO surface. Three-dimensional (3D) isosurfaces were built corresponding to charge density values in the range from –0.003 to 0.003 electrons/bohr.³

The charge density difference for a single water molecule adsorption (Figure 1A) on the MgO(001) surface was calculated according to

$$\Delta\rho_{\text{H}_2\text{O}} = \rho[\text{MgO}(001):\text{H}_2\text{O}] - \rho[\text{H}_2\text{O}] - \rho[\text{MgO}(001)] \quad (1)$$

where $\rho[\text{MgO}(001):\text{H}_2\text{O}]$, $\rho[\text{H}_2\text{O}]$, and $\rho[\text{MgO}(001)]$ are respectively the charge densities of the systems H₂O + MgO, the free H₂O, and the isolated MgO(001) surface shown by Figures 1B–D, respectively. Figure 1E depicts the charge density difference $\Delta\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ in the interface between the adsorbed one single water molecule and the surface. Therefore, Figures 1B–E are also able to explain eqs 2 and 3 below by analogy. For the dimer of water molecules, the charge density difference for the

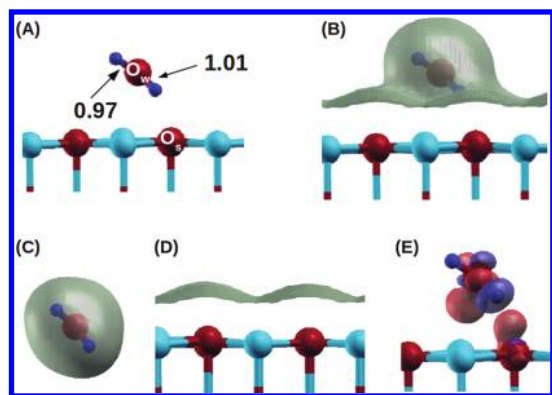


Figure 1. Adsorption of only one single water molecule on the MgO(001) surface. (A) Geometric parameters of distances d_{OH} in Å, in which O_w and O_s are the O atoms of the undissociated water molecule and of the surface, respectively. Electronic charge densities for the systems (B) $H_2O + MgO$, (C) free H_2O , (D) isolated MgO(001) surface, and (E) interface of the adsorption of a single water molecule on the MgO(001) surface. The gray color indicates the total charge density, the blue color indicates a negative density, and the red color indicates a positive one. The blue, red, and larger blue spheres represent the hydrogen, oxygen, and magnesium atoms, respectively.

adsorption is defined as

$$\Delta\rho_{2H_2O} = \rho[MgO(001):H^+HO^-H_2O] - \rho[H_2O] - \rho[MgO(001):H^+HO^-] \quad (2)$$

where $\rho[MgO(001):H^+HO^-H_2O]$ is the charge density of the H_2O , HO^- , H^+ , and their supporting MgO(001) surface. The density $\rho[MgO(001):H^+HO^-]$ was calculated without the water molecule and keeping HO^- , H^+ , and MgO(001) in the same geometry optimized for the $\rho[MgO(001):H^+HO^-H_2O]$ system. Finally, $\rho[H_2O]$ corresponds to the charge density of the water molecule in the gas phase.

Similarly, we defined the charge density difference for the adsorption of the trimer of water molecules as follows:

$$\Delta\rho_{3H_2O} = \rho[MgO(001):H^+HO^-2H_2O] - \rho[2H_2O] - \rho[MgO(001):H^+HO^-] \quad (3)$$

In this case, $\rho[MgO(001):H^+HO^-2H_2O]$ is the charge density of the H_2O , HO^- , H^+ , and their supporting MgO(001) surface, and $\rho[MgO(001):H^+HO^-]$ was calculated without the two water molecules and keeping HO^- , H^+ , and MgO(001) in the same geometry optimized for the $\rho[MgO(001):H^+HO^-2H_2O]$. The term $\rho[2H_2O]$ is the charge density of a water dimer calculated in vacuum using also the same geometry of the $(2H_2O + HO^- + H^+)/MgO(001)$ system.

The minimum energy path (MEP) for the dissociation reaction of water molecules on the MgO(001) surface was computed to obtain reaction barriers and follow the main structural modifications during the course of the reactions. In this approach, the MEP is found by the construction of a set of images of the system between the initial and final states, in which the saddle point is on the top of the potential energy curve. To calculate the minimum energy paths connecting the different minimum geometries, we used the nudged elastic band (NEB) method^{47,48} that can satisfactorily

describe dissociative adsorption processes at the DFT level. Eleven images were used for each chemical reaction, and their geometries were optimized to establish the MEP on the potential energy surface of the system; the accepted energy variations in each optimization were less than 0.05 eV/Å.

For all the optimized structures, the vibration modes and the respective frequencies were calculated at the Γ point using the harmonic approximation. The minimum or transition state character of each structure was confirmed through the frequency values: only real frequencies were obtained for the reactants or products, and one imaginary frequency was obtained for each transition state. The vibrational data were also used to calculate both the contribution of the lattice thermal vibration to the total energy and the zero-point energy (ZPE), as previously done.^{49–51}

The Gibbs free energy variation for the adsorption and dissociative chemisorption processes on the MgO(001) surface was calculated as energy differences between the products and reactants from the usual expression

$$\Delta G = \sum_p G_p - \sum_r G_r \quad (4)$$

where the index p or r refers to products or reactants. We can calculate the Gibbs free energy using the following well-known equation:

$$G = H - TS \quad (5)$$

For a system in the solid state, the enthalpy $H_s(T)$ and the entropy $S_s(T)$ were calculated using the following approximations⁵²

$$H_s(T) = E^{\text{elec}} + E^{\text{ZPE}} + E^{\text{vib}}(T) \quad (6)$$

$$E_s^{\text{vib}}(T) = \sum_{i=1}^{3N-3} \left[\frac{\hbar\omega_i}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_i}{k_B T}\right) - 1} \right] \quad (7)$$

$$E_s^{\text{ZPE}}(T) = \sum_{i=1}^{3N-3} \left[\frac{1}{2} \hbar\omega_i \right] \quad (8)$$

$$S_s(T) = S^{\text{vib}}(T) = k_B \sum_{i=1}^{3N-3} \left[\frac{\hbar\omega_i}{k_B T} \left(\exp\left(\frac{\hbar\omega_i}{k_B T}\right) - 1 \right)^{-1} - \ln \left(1 - \exp\left(\frac{\hbar\omega_i}{k_B T}\right) \right) \right] \quad (9)$$

where E^{elec} , E^{ZPE} , $E^{\text{vib}}(T)$, and $S^{\text{vib}}(T)$ are respectively the total electronic energy at 0 K, the zero-point energy ZPE (linear sum of the fundamental harmonic frequencies), and the vibrational contributions of the enthalpy and entropy energies. In the above equations, i is the index of the vibration mode; ω_i is the vibrational frequency of mode i ; \hbar is Planck's constant divided by 2π , k_B is the Boltzmann constant, and T is the absolute temperature.

The molecules at gas phase are treated according to the method previously described.⁵³ The enthalpy of an ideal gas $H_g(p, T)$ is calculated according to the following equation⁵²

$$H_g(p, T) = E^{\text{elec}} + E^{\text{ZPE}} + E^{\text{vib}}(T) + E^{\text{trans}}(T) + E^{\text{rot}}(T) + pV \quad (10)$$

where $E^{\text{trans}}(T)$ and $E^{\text{rot}}(T)$ are the translational and rotational contributions to the enthalpy, respectively. Both terms correspond

to $(3/2)RT$ and pV equals RT , R being the gas constant. The entropy of an ideal gas $S_g(p, T)$ was calculated using the equation

$$S_g(p, T) = S^{\text{trans}}(p, T) + S^{\text{rot}}(T) + S^{\text{vib}}(T) \quad (11)$$

where $S^{\text{trans}}(p, T)$ and $S^{\text{rot}}(T)$ are the translational and rotational contributions to the entropy, which were also taken into account to calculate the thermodynamic properties of the molecules in the gaseous state.⁵² The rotational and the translational entropies in the ideal-gas approximation are given by

$$S^{\text{rot}}(T) = k_B \left\{ \ln \left[\frac{\sqrt{\pi I_A I_B I_C}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right] + 3/2 \right\} \quad (12)$$

where I_A , I_B , and I_C are the principal moments of inertia of the molecule and σ is the symmetry number of the molecule. The translation contribution to the entropy is given by

$$S^{\text{trans}}(p, T) = k_B \left\{ \ln \left[\left(\frac{2\pi M k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{k_B T}{p} \right] + 5/2 \right\} \quad (13)$$

where M is the molecular mass.

The variation of free Gibbs energy was calculated for the initial adsorption process (ΔG^{ads}), the dissociation of a supported water molecule (ΔG^{diss}), and the entire process ($\Delta G^{\text{sum}} = \Delta G^{\text{ads}} + \Delta G^{\text{diss}}$) reaction in the 100–600 K temperature range at 1 atm.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The adsorption of water molecules is the precursor process of their partial dissociation on a perfect MgO(001) surface. After the initial adsorption, the H₂O molecule dissociates or remains adsorbed in its molecular form. The existence of a competition between the molecular and the dissociative adsorption is generally assumed. For the adsorption of a single water molecule on the MgO(001) surface, we could not find any local minimum corresponding to chemisorbed HO[−] and H⁺ ions on the Mg²⁺ and O^{2−} first-neighbor sites, respectively. Therefore, the adsorption of a single water molecule does not lead to dissociation. The O atom of the undissociated water molecule (O_w) is bonded to an Mg²⁺ ion, with the molecular plane not parallel to the surface; an O–H bond is directed to an O atom of the surface (O_s). There is a small geometric distortion due to adsorption, leading to unequal OH bonds, in agreement with previous results using cluster models in vacuum²⁴ and a periodic slab geometry.³⁵ The OH group that interacts with the surface has a internuclear distance d_{OH} of 1.01 Å, while the other OH distance equals 0.97 Å (Figure 1a). The latter is very similar to our theoretical value of the computed free water molecule.

Figure 1e depicts the charge density difference $\Delta\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ between the adsorbed single water molecule and the surface. A significant charge redistribution throughout the atoms in the water molecule upon adsorption can be seen, indicating that the surface is an electron acceptor for the adsorption of a single water molecule. The chemisorbed H₂O on the MgO surface then modifies the electronic environment in the surface. In spite of this, the molecule does not dissociate, in agreement with embedded cluster theoretical result.²⁴ The calculated Gibbs free energies of the single water molecule adsorption indicate a spontaneous process

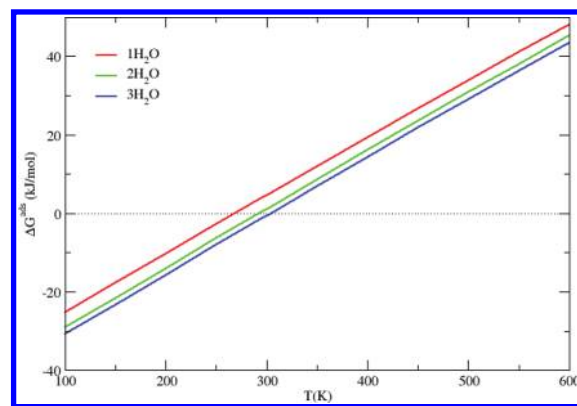


Figure 2. Gibbs free energy variation (ΔG^{ads}) for the adsorption process of one, two, and three water molecules on the MgO(001) surface at different temperatures.

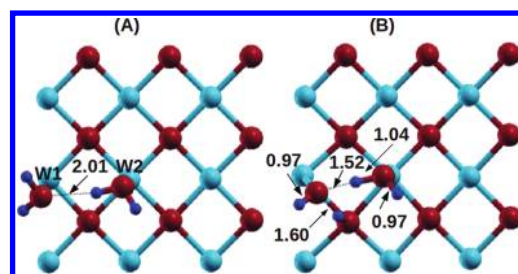


Figure 3. Partial dissociative adsorption of two water molecules on the MgO(001) surface: (A) reactant and (B) product. The two water molecules are represented by W1 and W2. The dark blue, red, and light blue spheres represent the hydrogen, oxygen, and magnesium atoms, respectively. The distances are in Å.

up to about 270 K, ΔG^{ads} being 4.4 kJ/mol at room temperature (298.2 K) (Figure 2). The calculated ΔH^{ads} and $-T\Delta S^{\text{ads}}$ contributions for this process at room temperature are -39.9 and 44.3 kJ/mol, respectively. On supported MgO thin films on Ag, the interaction between the water molecule and the oxide is energetically more stable.^{54,55}

For a dimer of water molecules, our calculations converged to the adsorbed (Figure 3A) and dissociated (Figure 3B) forms with intermolecular hydrogen bonds of 2.01 and 1.52 Å, respectively. The adsorption process has negative Gibbs free energy up to the temperature just over (about 292.2 K) the corresponding one for a single water molecule adsorption (Figure 2). In particular, at room temperature ΔG^{ads} , ΔH^{ads} , and $-T\Delta S^{\text{ads}}$ are 0.8, -44.1 , and 44.9 kJ/mol, respectively. When the two H₂O molecules approach the oxide surface, they begin to experience a mutual attractive force caused by a hydrogen bonding between them, since the adsorbate–adsorbate interaction strongly influences this step of the adsorption process. However, this kind of molecule that possesses permanent dipoles can have covalent interactions with the surface. The density of hydrogen bonds on hydrated oxide surfaces depends mainly on structural parameters, namely, the lattice parameter, the stoichiometry of the oxide, and the symmetry of the surface lattice.⁵⁶ The H bonds and the charge transfer between the two molecules can lead to the dissociative chemisorption of one water molecule and the formation of new bonds between each water fragment, HO[−] and H⁺, and the surface. In this case, one water molecule chemisorbs on a Mg²⁺

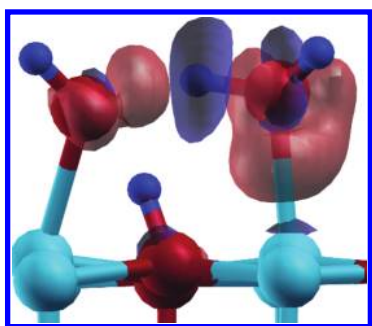


Figure 4. Electronic charge density difference for the adsorption of the water molecule dimer on the MgO(001) surface. The blue color indicates a negative charge density, and the red color indicates a positive one. The smaller blue, red, and larger blue spheres represent the hydrogen, oxygen, and magnesium atoms, respectively.

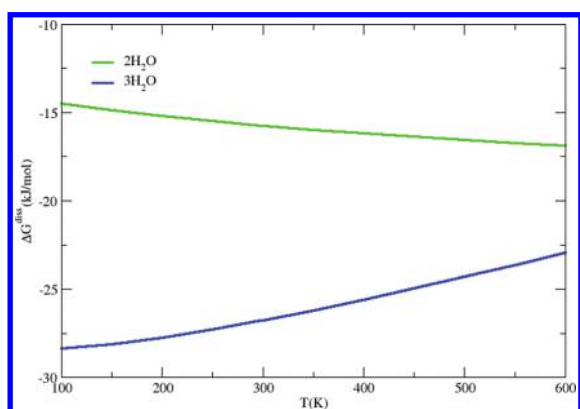


Figure 5. Gibbs free energy variation (ΔG^{diss}) for the dissociation process from two and three water molecules adsorbed on the MgO(001) surface at different temperatures.

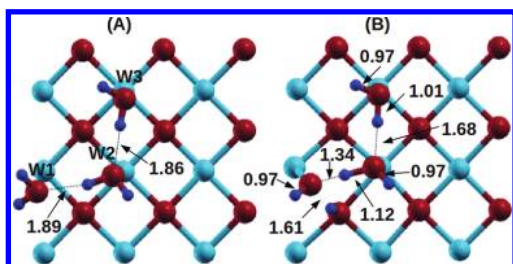


Figure 6. Partial dissociative adsorption of three water molecules on the MgO(001) surface: (A) reactant and (B) product. The three water molecules are represented by W1, W2, and W3. The dark blue, red, and light blue spheres represent the hydrogen, oxygen, and magnesium atoms, respectively. The distances are in Å.

site and the other transfers its proton to a nearby surface O^{2-} , thus producing two hydroxylated sites, since this system is more stabilized by the strong H bond compared to the dimer of adsorbed molecules. The undissociated water molecule interacts strongly with the dissociated products and the MgO surface, as can be seen from the $\Delta\rho_{2\text{H}_2\text{O}}$ plot in Figure 4. The geometric parameters of the coadsorbed water molecule are similar to those obtained with our calculations of a single adsorbed water molecule. The dissociated water molecule converged to an angle of 120.2° and to d_{OH} distances of 0.97 and 1.60 Å (Figure 3b).

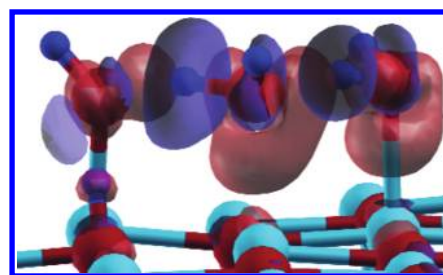


Figure 7. Electronic charge density difference in the adsorption of the water molecule trimer on the MgO(001) surface, where the blue color indicates a negative density and the red color indicates a positive density. The smaller blue, red, and larger blue spheres are hydrogen, oxygen, and magnesium, respectively.

At room temperature, the calculated Gibbs free energy difference for the dissociation of one water molecule from the adsorbed dimer equals -15.7 kJ/mol. Moreover, as shown in Figure 5, the ΔG^{diss} values are negative for the entire 100–600 K temperature range.

It is thermodynamically expected that increasing the number of coadsorbed water molecules would further stabilize the hydroxyl species, with hydrogen bonds of 1.89 and 1.86 Å (Figure 6A). Energetically, similarly to the adsorption of two water molecules, for the formation of three water molecules the stability increases up to 302.6 K (Figure 2), with computed values of the ΔG^{ads} , ΔH^{ads} , and $-T\Delta S^{\text{ads}}$ terms at room temperature being equal to -0.9 , -45.7 , and 44.8 kJ/mol, respectively. The dissociation of one water molecule in the trimer is spontaneous in the 100–600 K range (Figure 5). Nevertheless, in the trimer only one water molecule dissociates while the other two remain as a molecular dimer (Figure 6B). The calculated geometric parameters of the two coadsorbed water molecules are 110.1° and 106.1° for the H–O–H angles and 0.97, 1.12, 0.97, and 1.01 Å for the O–H bond lengths (Figure 6B). The hydroxyl groups of the neighbor undissociated water molecules form hydrogen bonds having $d_{(\text{O}\cdots\text{H})} = 1.34$ Å and strongly interact with the dissociated water molecule, thus increasing the stabilization of the HO^- and H^+ ions as can be seen from the $\Delta\rho_{3\text{H}_2\text{O}}$ (Figure 7) plot. Thus, it increases the stabilization of the HO^- and H^+ ions which have geometric parameters similar to the one obtained for the partial dissociation of two water molecules.

The adsorption enthalpy of the H_2O –surface interaction for one single water molecule on the MgO(001) terrace ($\Delta H_{1\text{H}_2\text{O}}^{\text{ads}}$) was calculated at about -40.0 kJ/mol at room temperature. This value was used to subtract the energy related to molecule–surface interaction and determine the intermolecular interaction energies in the dimer and trimer of adsorbed water molecules, up from their adsorption enthalpy per mol ($\Delta H_{2\text{H}_2\text{O}}^{\text{ads}}$ and $\Delta H_{3\text{H}_2\text{O}}^{\text{ads}}$). In the dimer, the intermolecular bond has an enthalpy of about $2 \times (\Delta H_{2\text{H}_2\text{O}}^{\text{ads}} - \Delta H_{1\text{H}_2\text{O}}^{\text{ads}}) = -8.2$ kJ/mol, whereas $3 \times (\Delta H_{3\text{H}_2\text{O}}^{\text{ads}} - \Delta H_{1\text{H}_2\text{O}}^{\text{ads}}) = -17.1$ kJ/mol is the enthalpy for the intermolecular bonds in the trimer. In the solid state, hydrogen bonds are always influenced by their chemical environment.⁵⁷ Therefore, the water molecules' interaction with the oxide surface may influence the strength of the intermolecular hydrogen bonds, and, in this case, the MgO(001) terrace is the charge acceptor to stabilize the adsorbed system for the subsequent dissociation process.

The interactions among the water molecules and the dissociated species are crucial to the stabilize both the hydroxyl group

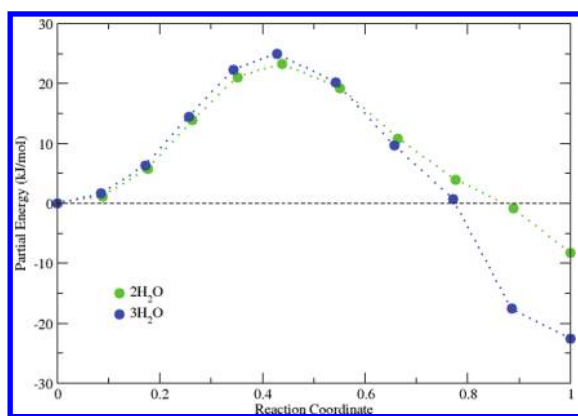


Figure 8. Reaction path calculated for the partial dissociative adsorption of the dimer and trimer of the water molecules.

and the proton on the surface, thus avoiding the H_2O regeneration. Therefore, the converged dimer or trimer structures reveals that it is necessary to include a coadsorbed species, at least an additional H_2O molecule, on the $\text{MgO}(001)$ surface in order to converge a stable configuration which includes a dissociated molecule. The Mg^{2+} sites can be considered as Lewis acids and interact with the donor water molecules through a combination of ion–dipole attraction because the hydroxyl groups act as basic sites. The reason for that is the presence of a charge density redistribution induced by the presence of a H_2O molecule in the vicinity of the dissociation products; the $\text{MgO}(001)$ clean surface by itself is not sufficient to dissociate a single adsorbed water molecule. Therefore, Figures 4 and 7 show electronic charge density being transferred from the formed hydroxyl group to the nearest water molecule. The undissociated molecules transfer electronic charge to the MgO surface mainly through a Mg^{2+} surface ion. Moreover, the electronic charge difference showed clearly that the formation of the dissociated H^+ and the HO^- ions is directly related to the intermolecular interaction between the water molecules and the hydroxyl group.

We searched for the minimum energy pathways leading to the dissociative chemisorption of water molecules. The reaction pathways and the partial dissociation barriers for the formation of two and three water molecules are shown in Figure 8. The calculation of both reaction pathways started from the optimized structures of the reactants, namely, the converged adsorbed dimer or trimer of water molecules. The reaction proceeds with only a single water molecule chemisorption on a Mg^{2+} surface site followed by its dissociation. The formed proton migrates to a nearby oxygen atom on the surface yielding the $\text{Mg}-\text{O}_w\text{H}$ and $\text{Mg}-\text{O}_s\text{H}$ bonds on the surface as the reaction product. The transition states correspond to the breaking of an $\text{O}-\text{H}$ bond in both cases. For the partial dissociation of two and three water molecules, the wavenumber of the imaginary frequencies are $319.3i$ and $346.2i$ cm^{-1} , respectively.

The calculated activation barriers for both reactions are very small, 23.2 (dimer) and 24.9 kJ/mol (trimer), an indication that it may be relatively easy to overcome the barriers at room temperature. The reverse reactions leading to reactant formation have an activation energy of 31.5 (dimer) and 47.5 kJ/mol (trimer). These results confirm that the presence of a single additional coadsorbed water molecule is sufficient to promote the dissociative chemisorption of water molecules on a perfect $\text{MgO}(001)$ surface. However, to avoid the regeneration of the

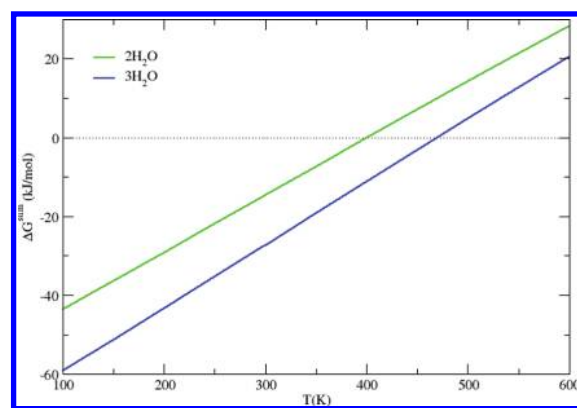


Figure 9. Sum of the Gibbs free energy variations (ΔG^{ads} and ΔG^{diss}) for the adsorption and dissociation processes of two and three water molecules on the $\text{MgO}(001)$ surface at different temperatures.

dissociated species, the presence of more coadsorbed water molecules is important to further stabilize these groups by increasing the number of hydrogen bonds.

The thermodynamic and kinetic analyses show that the water molecules may be easily adsorbed on the surface and it can further dissociate from this condition. The temperature of the thermodynamic equilibrium of the chemisorption process strongly affects the adsorption step. Therefore, the adsorption followed by partial dissociation of two and three water molecules shown for the entire process is energetically spontaneous up to about 401.2 and 471.1 K, respectively (Figure 9). This behavior is related to the dissociation step in which the products are spontaneously obtained for all calculated temperatures.

4. CONCLUSIONS

Using DFT–GGA calculations with periodic boundary conditions and a slab model, we studied the adsorption of one, two, and three water molecules on a clean $\text{MgO}(001)$ surface.

In the adsorption step, one single water molecule is easily adsorbed on the surface up to about 270 K. On the other hand, two and three water molecules spontaneously adsorb on $\text{MgO}(001)$ up to just above 292.2 and 302.6 K, respectively. Thus, the greater thermal stability is crucial for the dissociation process, as it was verified by a thermodynamic analysis. The formation of the H^+ and HO^- dissociated ions is strongly related to the presence of coadsorbed water molecules to allow the formation of hydrogen bonds. The presence of coadsorbed water molecules favors the dissociation of one of them due to the formation of hydrogen bonds and surface chemisorption. According to our results for the Gibbs free energy difference, the molecular dissociation step is spontaneous throughout the 100–600 K temperature range.

Electronic charge density is transferred from the hydroxyl anion toward the coadsorbed water molecules, with the surface mainly playing the important role of an electronic charge acceptor—an acid site. The results for the two and three water molecules indicated that, for a lower coverage of water molecules, the formed proton tends to bond to a surface O_s atom and the formed hydroxyl anion interacts with the water molecule through hydrogen bonding.

The calculation of the minimum energy path for the molecular dissociation processes allowed us to find the transition states for the formation of the H^+ and the HO^- ions supported on a clean $\text{MgO}(001)$ surface. The computed activation energies

of 23.2 and 24.9 kJ/mol in the direct reaction are smaller when compared to the reverse reaction values of 31.5 and 47.5 kJ/mol for the adsorption of two and three water molecules, respectively. The kinetic analysis indicated favored the stability against the energetic barriers to the formation of the dissociation products. Therefore, the initial step for the hydrolysis on the perfect MgO(001) surface starts from two chemisorbed water molecules, but the dissociated product is more stable when there are three chemisorbed water molecules.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail alexandre.leitao@ufff.edu.br.

ACKNOWLEDGMENT

The authors thank CAPES, CNPq, FAPERJ, and the Brazilian Ministry of Defense for financial support of this work.

REFERENCES

- (1) Keane, M. A. *J. Mater. Sci.* **2003**, *38*, 4661.
- (2) Al-Abadleh, H. A.; Al-Hosney, H. A.; Grassian, V. H. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *228*, 47.
- (3) Liu, P.; Kendelewicz, T.; Brown, G. E., Jr.; Parks, G. A. *Surf. Sci.* **1998**, *412/413*, 287.
- (4) Liu, P.; Kendelewicz, T.; Brown, G. E., Jr. *Surf. Sci.* **1998**, *412/413*, 315.
- (5) Liu, P.; Kendelewicz, T.; Nelson, E. J.; Brown, G. E., Jr. *Surf. Sci.* **1998**, *415*, 156.
- (6) Liu, Y.; Ma, Q.; He, H. *Atmos. Chem. Phys.* **2009**, *textit9*, 6273.
- (7) Scamehorn, C. A.; Harrison, N. M.; McCarthy, M. I. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 1547.
- (8) Kolasinski, K. W. *Surface Science: Foundations of Catalysis and Nanoscience*; John Wiley & Sons, Ltd.: London, England, 2008; p 133.
- (9) Henrich, V. E.; Cox, P. A. *The Surface Science of Metal Oxides*; Cambridge University Press: Cambridge, U.K., 1994; p 31.
- (10) Sawada, S.; Nakamura, K. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1979**, *12*, 1183.
- (11) Bailly, M.-L.; Chizallet, C.; Costentin, G.; Krafft, J.-M.; Lauron-Pernot, H.; Che, M. *J. Catal.* **2005**, *235*, 413.
- (12) Wu, M.-C.; Estrada, C. A.; Goodman, D. W. *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *67*, 2910.
- (13) Xu, C.; Goodman, D. W. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *265*, 341.
- (14) Ferry, D.; Glebov, A.; Senz, V.; Suzanne, J.; Toennies, J. P.; Weiss, H. *Surf. Sci.* **1997**, *377–399*, 634.
- (15) Ferry, D.; Picaud, S.; Hoang, P. N. M.; Girardet, C.; Giordano, L.; Demirdjian, B.; Suzanne, J. *Surf. Sci.* **1998**, *409*, 101.
- (16) Yu, Y.; Guo, Q.; Liu, S.; Wang, E. *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 115414.
- (17) Henderson, M. A. *Surf. Sci. Rep.* **2002**, *46*, 1.
- (18) Ahdjoudj, J.; Markovits, A.; Minot, C. *Catal. Today* **1999**, *50*, 541.
- (19) Michalkova, A.; Ilchenko, M.; Gorb, L.; Leszczynski, J. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 5294.
- (20) Giordano, L.; Goniakowski, J.; Suzanne, J. *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 15406.
- (21) Jug, K.; Heidberg, B.; Bredow, T. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 13103.
- (22) Mejias, J. A.; Berry, A. J.; Refson, K.; Fraser, D. G. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *314*, 558.
- (23) Almeida, A. L.; Martins, J. B. L.; Taft, C. A. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 3671.
- (24) Wang, Y.; Truong, T. N. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 3289.
- (25) Scamehorn, C. A.; Hess, A. C.; McCarthy, M. I. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 2786.
- (26) Engkvist, O.; Stone, A. J. *Surf. Sci.* **1999**, *437*, 239.
- (27) Langel, W.; Parrinello, M. *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *73*, 504.
- (28) Gillan, M. J.; Kantorovich, L. N.; Lindan, P. J. D. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1996**, *1*, 820.
- (29) Langel, W.; Parrinello, M. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 3240.
- (30) Anchell, J. L.; Hess, A. C. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 18317.
- (31) Chizallet, C.; Costentin, G.; Che, M.; Delbecq, F.; Sautet, P. *J. Phys. Chem.* **2006**, *110*, 15878.
- (32) Giordano, L.; Goniakowski, J.; Suzanne, J. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 1271.
- (33) Johnson, M. A.; Stefanovich, E. V.; Truong, T. N. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 3391.
- (34) Refson, K.; Wogelius, R. A.; Fraser, D. G.; Payne, M. C.; Lee, M. H.; Milman, V. *Phys. Rev. B* **1995**, *52*, 10823.
- (35) Cho, J. H.; Park, J. M.; Kim, K. S. *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 9981.
- (36) Odelius, M. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 3919.
- (37) Hu, X. L.; Klimeš, J.; Michaelides, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 3953.
- (38) Parlinski, K. *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 184309.
- (39) Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864.
- (40) Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev.* **1965**, *140*, 1133A.
- (41) Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244.
- (42) Quantum-ESPRESSO is a community project for high-quality quantum-simulation software, based on density-functional theory and coordinated by Paolo Giannozzi. See <http://www.quantum-espresso.org> and <http://www.pwscf.org>
- (43) Scandolo, S.; Giannozzi, P.; Cavazzoni, C.; Gironcoli, S.; Pasquarello, A.; Baroni, S. Z. *Kristallogr.* **2005**, *220*, 574.
- (44) Vanderbilt, D. *Phys. Rev. B* **1990**, *41*, 7892.
- (45) Makov, G.; Payne, M. C. *Phys. Rev. B* **1995**, *51*, 4014.
- (46) Tosoni, S.; Sauer, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 14330.
- (47) Henkelman, J.; Uberuaga, B. P.; Jonsson, H. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 9901.
- (48) Henkelman, J.; Jonsson, H. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 9978.
- (49) Vaiss, V. S.; Berg, R. A.; Ferreira, A. R.; Borges, I.; Leitão, A. A. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 6494.
- (50) Costa, D. G.; Rocha, A. B.; Souza, W. F.; Chiaro, S. S. X.; Leitão, A. A. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 14133.
- (51) Ferreira, A. R.; Martins, M. J. F.; Konstantinova, E.; Capaz, R. B.; Souza, W. F.; Chiaro, S. S. X.; Leitão, A. A. *J. Solid State Chem.* **2011**, *184*, 1105.
- (52) McQuarrie, D. A. *Statistical Mechanics*; University Science Books: Mill Valley, CA, 2000.
- (53) Costa, D. G.; Rocha, A. B.; Souza, W. F.; Chiaro, S. S. X.; Leitão, A. A. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 3531.
- (54) Honkala, K.; Hellman, A.; Gronbeck, H. *J. Chem. Phys. C* **2010**, *114*, 7070.
- (55) Carrasco, E.; Brown, M. A.; Sterrer, M.; Freund, H.-J.; Kwapien, K.; Sierka, M.; Sauer, J. *J. Chem. Phys. C* **2010**, *114*, 18207.
- (56) Chizallet, C.; Digne, M.; Arrouvel, C.; Raybaud, P.; Delbecq, F.; Costentin, G.; Che, M.; Sautet, P.; Toulhoat, H. *Top. Catal.* **2009**, *52*, 1005.
- (57) Steiner, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 48.