

**Cálculos *ab initio* da energia de formação de compostos
tipo-brucita**

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

Deyse Gomes da Costa

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Amaral Leitão

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

Julho 2007

Agradecimentos

Agradeço a princípio a Deus, por todas as graças recebidas.

Ao Prof. Alexandre Amaral Leitão por ter acreditado que eu teria capacidade de desenvolver um trabalho no seu grupo de pesquisa. Pelo seu trabalho como orientador, por ter sido muitas vezes um amigo e sobretudo pela experiência profissional a qual tenho profunda admiração.

Ao Prof. Alexandre Braga da Rocha, pelas discussões de suma importância para o meu desenvolvimento profissional, bem como suas contribuições valiosas, no desenvolvimento desta pesquisa.

Aos meus queridos amigos do grupo de Físico-química de Sólidos e Interfaces, Alvim, Ary, Berg, Florence, Mateus e Vivi.

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

Ao Cenpes pelo apoio financeiro

Aos meus pais, Regina e Agostinho (in memoriam) e aos meus irmãos Douglas e Mel pelo apoio e carinho.

Ao Jr. pelo incentivo, carinho.

A todos que fizeram parte, direta ou indiretamente, deste fase da minha vida.

Muito obrigada a todos.

Dedico este trabalho aos meus pais, Regina e Agostinho (in memoriam)
e aos meus queridos irmãos, Douglas e Emiliane.

Resumo

As argilas aniônicas, comumente conhecidas como hidróxidos duplos lamelares (HDL) ou compostos tipo-hidrotalcita, são uma família de materiais cuja fórmula química pode ser representada por: $[M^{2+}_{(1-x)} Me^{3+}_x(OH)_2]^{x+} \cdot A^{m-}_{x/m} \cdot nH_2O$. Os HDL vêm sendo utilizados nos últimos anos na obtenção de suporte para catalisadores, precursores de catalisadores ou atuando como o próprio catalisador. Esses compostos possuem planos de hidróxidos, ou lamelas, que se tornam carregadas positivamente pela substituição de cátions divalentes M^{2+} por cátions trivalentes Me^{3+} . Essa carga é contra-balanceada por ânions interlamelares solvatados.

Apesar da ampla aplicação destes materiais em catálise, não existe informações sobre a sua estrutura em nível atômico, a partir de simulações, que possam ser utilizadas na predição e pesquisa de catalisadores mais eficientes e seletivos. A brucita, $Mg(OH)_2$, é um hidróxido com lamelas neutras e, devido a sua simplicidade química e estrutural, este é um importante sistema modelo para o estudo das propriedades dos hidróxidos lamelares. A falta de conhecimento teórico sobre as hidrotalcitas justifica os estudos preliminares dos compostos tipo-brucita. As propriedades relacionadas com as lamelas podem ser entendidas através da compreensão da estabilidade dos compostos lamelares com estrutura tipo-brucita, frente a diversas composições. A relação entre a composição destes materiais e a sua energia de formação pode ser investigada via simulações baseadas em mecânica quântica.

Para tanto, foram realizados cálculos *ab initio* DFT para se obter a energia total e estrutura da brucita e dos compostos tipo-brucita gerados pela substituição do Mg^{2+} por Cu^{2+} , Ca^{2+} ou Zn^{2+} em diversas proporções. Os cálculos foram realizados usando potencial de correlação e troca GGA-PBE e pseudopotenciais do tipo Troullier-Martins para os elétrons de caroço. Ondas planas foram utilizadas como base na expansão das funções de base para descrição da função de onda dos elétrons de valência.

As vibrações do hidróxido de magnésio e do hidróxido de cálcio foram estudadas, obtendo-se boas concordâncias entre as frequências calculadas e os modos fundamentais de vibração experimentalmente observados. A energia de mistura sugeriu há formação de compostos tipo-brucita Cu-Mg e Zn-Mg. A razão preferencial do Cu/Mg e do Zn/Mg foram 1:1. Há indicações de que os compostos $Mg_xZn_{1-x}(OH)_2$ sejam desordenados, enquanto os compostos $Mg_xCu_{1-x}(OH)_2$ sejam organizados quanto à distribuição dos cátions nas lamelas. Além disso, há indicações que, nos compostos lamelares contendo Cu a fração molar x deve ser maior que 0,5. Foi previsto que a formação de compostos mistos $Ca_xMg_{1-x}(OH)_2$ não deve acontecer, uma vez que não são energeticamente favorecidas. Todos os resultados teóricos estão em acordo com as indicações experimentais levantadas na literatura.

Abstract

The anionic clays, commonly known as layered double hydroxides (LDH) or hydrotalcite-like compounds, are a family of materials whose chemical formula can be represented by $[M^{2+}_{(1-x)} Me^{3+}_x(OH)_2]^{x+} \cdot A^{m-}_{x/m} \cdot nH_2O$. The LDHs have been used in recent years in the synthesis of catalyst supports, catalysts precursors or as actual catalysts. These compounds have hydroxide planes, or layers, that become positively charged by the substitution of divalent cations M^{2+} by trivalent cations Me^{3+} . This charge is balanced by inter-layer anions.

Despite the wide application of these materials in catalysis, there are not explanations for their properties from atomic structure using simulations, that could be used in predictions and to search for more efficient and selective catalysts. The brucite, $Mg(OH)_2$, is a hydroxide that has neutral layers and, because of its chemical and structural simplicity, is an important model system to study the behaviour of the layered hydroxides. The lack of theoretical knowledge about hydrotalcites justifies these previous studies on brucite-like compounds. The characteristics related to layered structures can be analyzed through the understanding of their stability in several compositions using brucite-like structure. The relation between the composition of these materials and their formation energy can be investigated by quantum mechanical simulations.

This work presents *ab initio* DFT calculations for total energy of $Mg(OH)_2$ and structure optimization of brucite-like compounds generated by replacing of Mg^{2+} by Ca^{2+} , Cu^{2+} or Zn^{2+} in several proportions. The calculations were performed using the generalized gradient approximation PBE for exchange and correlation energy and Troullier-Martins pseudopotentials for core electrons. Plane waves were used as basis set for the valence electrons wave function.

The vibrational spectra of magnesium and calcium hydroxides have been studied and the calculated frequencies of normal modes are in good agreement with experiments. The formation energy suggest the formation of Cu-Mg and Zn-Mg brucite-like compounds. The preferential ratio Cu/Mg and Zn/Mg are 1:1. There are indications that the $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{OH})_2$ compounds are not ordered, while $\text{Mg}_x\text{Cu}_{1-x}(\text{OH})_2$ are ordered with respect to layer cations. Furthermore, the results suggest that, for layered compound containing Cu, the molar fraction x must be higher than 0.5. No $\text{Mg}_x\text{Ca}_{1-x}(\text{OH})_2$ brucite-like mixtures were predicted by the calculations, since they are not favored energetically. All theoretical results are in agreement with the experimental indications from literature.

Abreviações e siglas

GGA – Aproximação de Gradientes Generalizados (Generalized Gradient Approximation)

H – Hartree

HDL – Hidróxido Duplo Lamelar

HF - Hartree-Fock

HK - Hoherberg-Kohn

KS – Kohn-Sham

LDA – Aproximação de Densidade Local (Local Density Approximation)

OPW - Ondas planas ortogonalizadas (Orthogonalized Plane Waves)

PBE - Perdew, Burke e Ernzenhof

TF – Thomas-Fermi

DFT – Teoria do Funcional da Densidade

Índice de figuras

Figura1- Estrutura das argilas	15
Figura 2- Estruturas idealizadas dos hidróxidos duplos lamelares	17
Figura3- (A) Métodos empregados para substituição do ânion interlamelar.(B)Representação do modelo de decomposição e reconstrução da hidrotalcita.....	22
Figura 4- Passo 1- Estudos dos compostos tipo-brucita, Passo 2- Estudo da adsorção e interação da água e Passo 3- Estudo dos compostos tipo-hidrotalcita.....	24
Figura 5- Estrutura lamelar da Brucita, $Mg(OH)_2$	25
Figura 6- Representação da estrutura lamelar e do politipo 1H do $Mg(OH)_2$	26
Figura 7 – (A) Célula unitária e (B) simetria hexagonal dos compostos tipo-brucita.....	50
Figura 8- Representação da estrutura hexagonal simples e hexagonal empacotada (Kittel, 1996)	52
Figura 9- Ilustração dos modos de vibração dos compostos tipo-brucita (Pascale, 2003)	55
Figura 10- Descrição dos pontos: $\Gamma = (0; 0; 0)$, $M = (0,5; 0; 0)$, $K = (1; 0,5; 0)$, $H = (1; 0,5; 0,5)$ e $A = (0; 0; 0,5)$ do espaço recíproco.....	57
Figura 11- Estrutura de bandas do $Mg(OH)_2$	58
Figura 12- Estrutura de bandas do $Ca(OH)_2$	58
Figura 13- Estrutura de bandas do $Cu(OH)_2$	59
Figura 14- Estrutura de bandas do $Zn(OH)_2$	59
Figura 15 - Variação da energia total em função do afastamento das lamelas	61
Figura 16- Tipos de mistura: (a) mistura intralamelar e (b) mistura interlamelar.....	62
Figura 17 – Super-células	53
Figura18 – Energia de Formação de lamelas $Mg_xZn_{1-x}(OH)_2$	68
Figura 19 – Energia de Formação de lamelas $Mg_xCu_{1-x}(OH)_2$	59
Figura 20 – Energia de Formação de lamelas $Mg_xCa_{1-x}(OH)_2$	73

Figura 21- Distorção octaédrica do $Mg_{1/2}Cu_{1/2}(OH)_2$ 76

Índice de tabelas

Tabela I. Algumas argilas aniônicas naturais, com sistema cristalino e o grupo espacial a que pertencem especificados (Crepaldi, 1998).....	18
Tabela II. Composição, parâmetros cristalográficos e simetria para alguns HDL (Vaccari, 1998).....	18
Tabela III – Paralelo entre as equações que definem os modelos de Hartree-Fock, HF e do Funcional de Densidade, DFT.....	35
Tabela IV: Parâmetros de rede calculados utilizando o funcional de troca e correlação LDA e GGA.....	51
Tabela V: Parâmetros de rede e geométricos para Cu(OH) ₂ e Zn(OH) ₂ tipo-brucita.....	52
Tabela VI: Parâmetros de rede para diversas amostragens de pontos no espaço recíproco....	54
Tabela VII - Freqüências experimentais e calculadas (cm ⁻¹) do Mg(OH) ₂ e Ca(OH) ₂	56
Tabela VIII- Energia do termo TS _{conf} em kcal/mol na fração molar x	57
Tabela IX – Energia de formação dos hidróxidos mistos Mg ²⁺ /Cu ²⁺	70
Tabela X – Energia total da célula 2x1x1 com polarização de spin para o Cu(OH) ₂	70
Tabela XI - Energia total das células 1x1x1 e 2x1x1.....	71
Tabela XII: Distâncias Mg-O e M-O (M= Zn, Cu ou Ca) para os hidróxido misto mais estável.....	75

Índice

Resumo	4
Abstract	6
Siglas e abreviações	8
Índice de figuras	9
Índice de tabelas	11
Capítulo 1- Introdução e objetivo	14
1.1- Compostos argilosos	14
1.2- Compostos tipo-hidrotalcita	15
1.3- Estrutura das argilas aniônicas	16
1.4- Intercalação de ânions	19
1.5- Análise Térmica	20
1.6- Natureza dos cátions	23
1.7- Estratégia para construção de um modelo ab initio para os HDL	24
1.8- Objetivo	26
Capítulo 2 – Metodologia teórica	27
2.1- Método de Hartree-Fock.....	27
2.2- Aproximação de Thomas-Fermi	30
2.3- Teoria do Funcional da Densidade, DFT	31
2.4- Equação de Khon-Sham	32
2.5- Potencial de troca e correlação	35
2.5.1- LDA	36
2.5.2- GGA	36
2.6- Potenciais periódicos	37
2.7- Teorema de Bloch	38
2.8- Rede recíproca, Zona de Brillouin e amostragem de pontos k	38

2.9- Energia de corte	39
2.10- Minimização direta do funcional de energia de Khon-Sham	40
2.10.1- Método Variacional	41
2.11- Aproximação do Pseudopotencial	42
Capítulo 3 – Resultados e discussões	48
3.1- Metodologia de Execução	48
3.2- Preparação dos cálculos e comparação de parâmetros geométricos	48
3.3- Análise vibrational	53
3.4- Estrutura de bandas	56
3.5-Energia de afastamento	59
3.6- Células unitárias	61
3.7- Entropia da misturas	65
3.8- Hidróxido misto $Mg_xZn_{1-x}(OH)_2$	66
3.9- Hidróxido misto $Mg_xCu_{1-x}(OH)_2$	68
3.10- Hidróxido misto $Mg_xCa_{1-x}(OH)_2$	72
3.11- Análise dos parâmetros geométricos das estruturas de menor energia	73
4- Conclusão	77
5-Referências	78
Apêndice I	83

Capítulo 1- Introdução

1.1- Compostos argilosos

Dentre os minerais mais abundantes encontrados na superfície da Terra, estão as argilas, material natural de textura terrosa e granulação fina. As argilas são divididas em duas classes: argilas catiônicas e argilas aniônicas.

Argilas catiônicas, também chamadas de argilas minerais, resultam de silicatos que sofreram substituição isomórfica do cátion Si^{4+} por Al^{3+} constituindo aluminossilicatos cuja estrutura é carregada negativamente, e a neutralidade das cargas é obtida com a presença de cátions de metais alcalinos e alcalinos terrosos. Esta classe é amplamente encontrada na natureza e encerram grupos como as zeólitas e as montmorilonitas.

A outra classe, as argilas aniônicas, também designadas hidróxidos duplos lamelares (HDL) são argilas magnesianas que têm alguns sítios do íon Mg^{2+} ocupado por íons Al^{3+} acarretando em uma estrutura carregada positivamente, a compensação destas cargas residuais é obtida com alguns ânions como CO_3^{2-} e NO_3^- (Vaccari, 1999). Um esquema das substituições anteriormente citadas esta ilustrado na Figura 1.

A hidrotalcita é um dos maiores representantes dos HDLs, por isso, convencionou-se denominar esta classe de compostos tipo-hidrotalcita. Ao contrário das argilas catiônicas, os HDLs são raramente encontrados na natureza, mas o potencial destes materiais em várias aplicações industriais, como catalisadores, suporte para catalisadores, precursores de catalisadores, materiais filtrantes ou absorventes (Duan, 2005), levou um número considerável de pesquisadores ao estudo dos aspectos estruturais, de síntese e propriedades destes compostos. Alguns destes trabalhos serão tratados aqui.

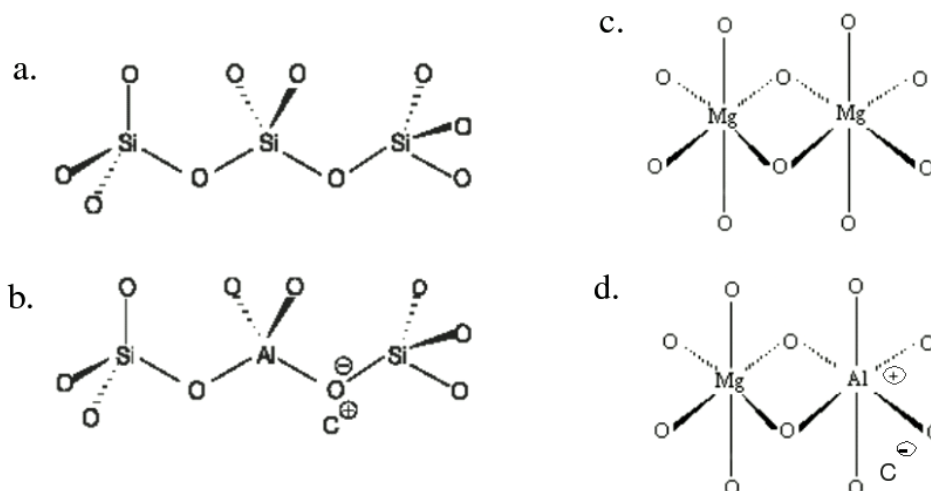
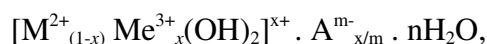


Figura 1- Estrutura das argilas: (a.) Silica, (b.) Silica com substituição Si^{4+} por Al^{3+} formando argilas catiônicas. (c.) Composto de magnésio e (d.) Composto de magnésio com substituição Mg^{2+} por Al^{3+} formando argilas aniônicas. O contra-íon é representado por C.

1.2- Compostos tipo-hidrotalcita

A descoberta do primeiro HDL se deu na Suíça em 1842 e recebeu o nome de hidrotalcita (do grego *hidro* = água + talcita, mineral popularmente conhecido por talco) sua fórmula química, $[\text{Mg}_{3/4}\text{Al}_{1/4}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{1/8} \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$, só veio a ser publicada em 1915, mas ganhou destaque na classe de argilas aniônicas após a Segunda Guerra Mundial, momento no qual, foram sintetizado os primeiros compostos, intensificando-se os estudos sobre esta classe (Rives, 1999).

Os compostos tipo-hidrotalcita são hidróxidos lamelares, nos quais as lamelas são compostas de uma mistura de cátions divalentes e trivalentes de modo que haja uma densidade de carga positiva que é contra-balanceada por aniões hidratados na região interlamelar. Estes compostos podem ser representados pela seguinte fórmula geral:



onde: M^{2+} representa um cátion divalente, Me^{3+} representa um cátion trivalente, x é a fração molar de Me^{3+} e A^{m-} representa um ânion intercalado (encontrado na região interlamelar) com carga m .

As composições mas comumente encontradas na natureza e obtidas pelas principais rotas sintéticas levam ao intervalo $0,2 \leq x \leq 0,33$ (Mascolo, 1980), muito embora várias publicações afirmem a possibilidade de se encontrar $0,1 \leq x \leq 0,5$ (Pausch, 1986), quando a síntese é realizada em alta temperatura e alta pressão. Esta fração molar, x , determina a densidade de carga na lamela do HDL, tendo grande influência sobre as propriedades do material como cristalinidade e troca iônica.

1.3- Estrutura das argilas aniônicas

O limite superior do valor de x , que indica a fração máxima de um cátion trivalente em um composto tipo-hidrotalcita pode ser tomado por $x = 0,33$. Esta indicação da literatura levou a sugestão de que somente seria possível $x = 0,33$ se os cátions Mg^{2+} e Al^{3+} fossem ordenados (Brindley, 1980). Esta proposição se baseia no fato da razão 2:1 de Mg^{2+} para Al^{3+} ser compatível com a não ocupação de sítios octaédricos adjacentes de Al^{3+} . Embora seja razoável que o excesso de carga positiva não seja adjacente, não é possível dizer se existe uma ordem na distribuição dos cátions, pois o Mg^{2+} e o Al^{3+} são indistinguíveis por difração de raios X de pó, de modo que a posição relativa dos dois cátions é muito pouco compreendida. A técnica, contudo, aponta uma importante regularidade estrutural associada com o empilhamento sucessivo das lamelas.

Encontram-se na literatura, HDLs classificados em dois tipos de sistemas cristalinos, que diferem na seqüência de empilhamento das lamelas (Rives, 1999).

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

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

O esquema apresentado na Figura 2 ilustra a diferença entre os politipos 3R e 2H. Nas Tabelas I e II estão listadas várias argilas aniônicas naturais, com as respectivas composições e o nome dado ao mineral.

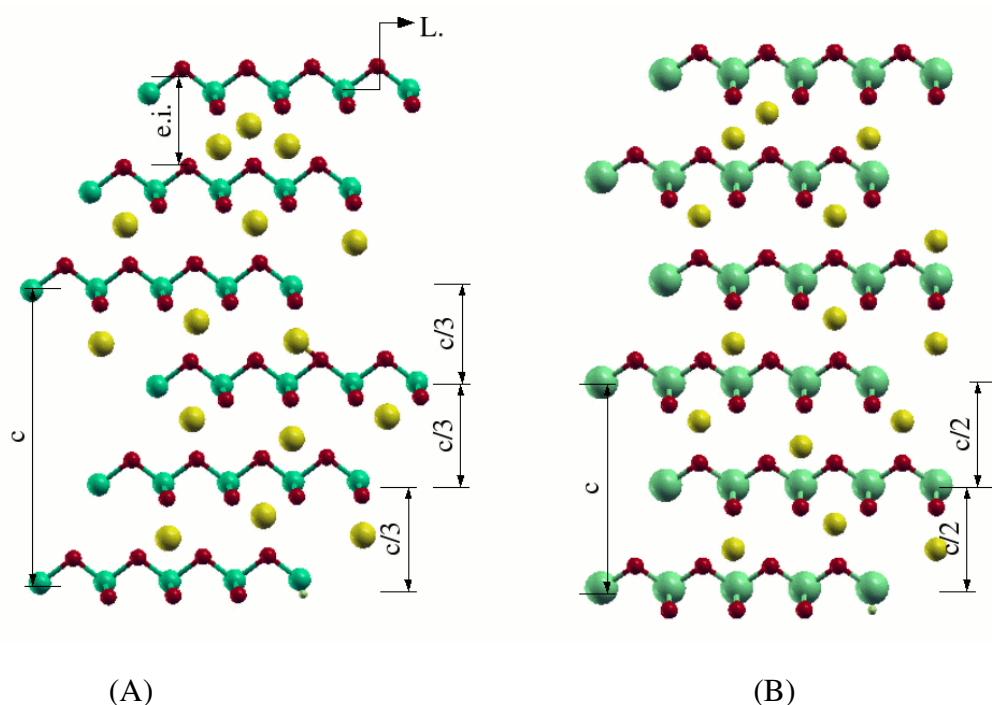


Figura 2- Estruturas idealizadas dos hidróxidos duplos lamelares: (A) Politipo 3R e (B) Politipo 2H. Parâmetro geométrico (c), o espaço interlamelar (e.i) e as lamelas (L.), são representados na figura. Os círculos amarelos simbolizam os ânions e as moléculas de águas.

Tabela I. Algumas argilas aniônicas naturais, com sistema cristalino e o grupo espacial a que pertencem (Crepaldi, 1998)

M ²⁺	Composição		Mineral	
	M ³⁺	A ^{m-}	Romboédrico (3R), R3m	Hexagonal (2H), P6 ₃ mmc
Mg ²⁺	Al ³⁺	CO ₃ ²⁻	Hidrotalcita	Manasseita
Mg ²⁺	Cr ³⁺	CO ₃ ²⁻	Estictita	Barbetonita
Mg ²⁺	Fe ³⁺	CO ₃ ²⁻	Piroaurita	Esjogrenita
Ni ²⁺	Fe ³⁺	OH ⁻	Reevesita	-
Ni ²⁺	Fe ³⁺	SO ₄ ²⁻	Honessita	-

Tabela II. Composição, parâmetros cristalográficos e simetria para alguns HDLs (Vaccari, 1998).

Mineral	Composição química	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	Simetria
Hidrotalcita	Mg ₆ Al ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ · 4H ₂ O	3,054	22,810	3R
Manasseita	Mg ₆ Al ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ · 4H ₂ O	3,100	15,600	2H
Piroaurita	Mg ₆ Fe ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ · 4H ₂ O	3,109	23,410	3R
Esjogrenita	Mg ₆ Fe ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ · 4H ₂ O	3,113	15,610	2H
Estictita	Mg ₆ Cr ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ · 4H ₂ O	3,100	23,400	3R
Barbertonita	Mg ₆ Cr ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ · 4H ₂ O	3,100	15,600	2H
Tacovita	Ni ₆ Al ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ · 4H ₂ O	3,205	22,590	3R
Reevesita	Ni ₆ Al ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ · 4H ₂ O	3,810	23,050	3R
Meixnerita	Mg ₆ Al ₂ (OH) ₁₆ (OH) ₂ · 4H ₂ O	3,046	22,920	3R
Coalingita	Mg ₁₀ Fe ₂ (OH) ₂₄ CO ₃ · 2H ₂ O	3,120	37,500	3R

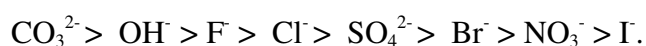
1.4- Intercalação de ânions

Como acontece nas argilas catiônicas, os ânions interlamelares podem ser substituídos por troca iônica a partir de um precursor previamente preparado, esta propriedade é largamente utilizada na obtenção de novos HDLs.

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

- haletos: F^- , Cl^- , Br^- , I^-
- oxo-ânions: CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_3^{2-} , CrO_4^{2-}
- ânions complexos: $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[NiCl_4]^{2-}$,
- polioxo-metalatos: $V_{10}O_{28}^{6-}$, $Mo_7O_{24}^{6-}$,
- ânions orgânicos: alquil-sulfatos, carboxilatos, porfirinas.

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



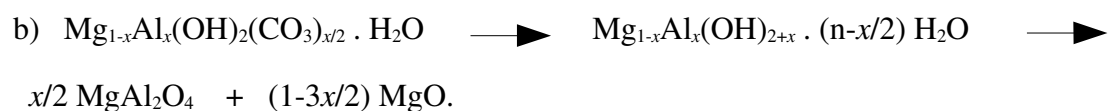
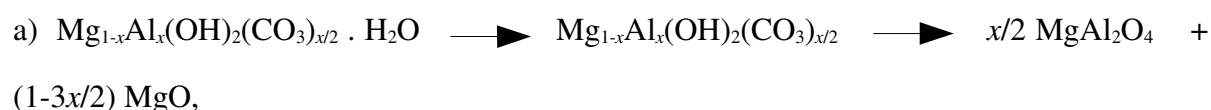
Apenas uma parcela desta variação aparece na Natureza. Devido a alta afinidade por íons CO_3^{2-} , há uma preponderância dos carbonatos. Há ainda dificuldades em preparar compostos com ânions diferentes dos carbonatos, devido à presença constante do CO_2 na atmosfera (Vaccari, 1999). Todavia, o uso do carbonato se justifica pelo fato deste se decompor em temperatura inferior a de outros ânions, como cloreto e nitrato. Além disso, o gás resultante da decomposição deste ânion não é oxidante, como o Cl_2 ou o NO_2 , ou o ácido HCl .

A concentração de ânions na região interlamelar depende da fração molar x , uma vez que sua função é contra-balancear o excesso de carga gerado pela introdução do íon trivalente. A concentração de água está diretamente relacionado com a quantidade de ânion,

e por conseguinte a x . A proporção de água é descrita pela relação $1-3x/2$, mas a hidratação pode ser fortemente reduzida conforme as condições da síntese ou como consequência de uma calcinação.

1.5- Análise térmica

A calcinação de um HDL leva a uma mistura de óxidos divalentes, MO, e um óxido misto de estrutura tipo espinélio, $M^{II}Me^{III}O_4$. São propostos dois mecanismos para decomposição térmica da hidrotalcita (Parthasarathi, 2000):



Seja qual for o mecanismo que melhor represente a seqüência de decomposição térmica dos compostos tipo-hidrotalcita, sabe-se que mesmo existindo uma diferença na faixa de temperatura conforme a composição dos HDLs, em geral, produtos calcinados abaixo de 800°C na presença de vapores de água e CO_2 regeneram a estrutura lamelar, o que é uma característica destes materiais. Isto é conhecido por “efeito memória” (Crepaldi, 1998) e é amplamente utilizado em adsorção, pois o material em processo de regeneração pode remover ânions de uma solução aquosa por dois processos simultâneos: adsorção e intercalação, como ilustra a Figura 3.

Em muitos casos, portanto, a calcinação deve ser realizada a uma temperatura que seja suficiente para decompor o ânion interlamelar, mas que decomponha apenas parcialmente as hidroxilas da lamela, formando um oxi-hidróxido duplo, que pode regenerar

a estrutura lamelar em solução aquosa. O melhor método para se determinar essa temperatura é a análise termogravimétrica. Contudo, nem sempre é possível distinguir claramente as faixas de decomposição destas espécies, uma vez que a conversão do hidróxido a óxido envolve um conjunto de reações de competição como a desidratação e a desidroxilação das lamelas da hidrotalcita.

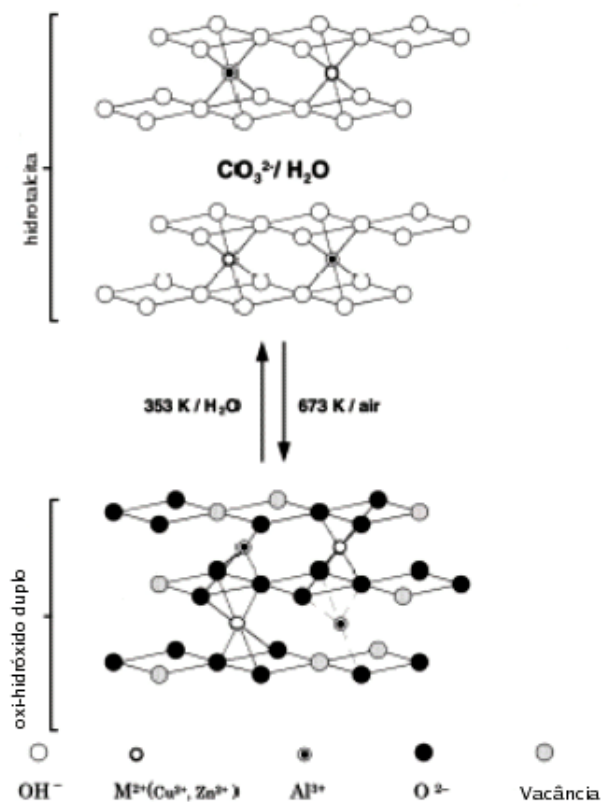
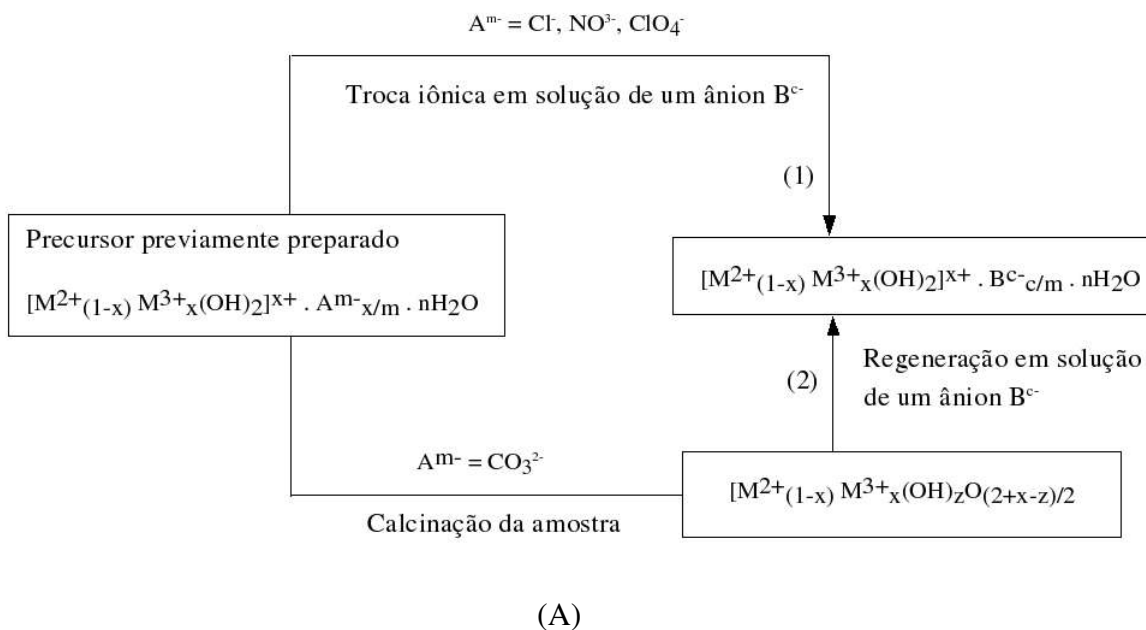


Figura 3 – (A) Métodos empregados para substituição do ânion interlamelar: (1) Troca iônica em solução e (2) Regeneração do precursor calcinado. (B) Representação do modelo de decomposição-reconstrução da hidrotalcita.

1.6- Natureza dos cátions

Como os HDLs são catalisadores e precursores de catalisadores e sua atividade catalítica depende do histórico térmico, estrutural, morfologia e composição do óxido ou hidróxido misto, uma grande variedade de cátions metálicos tem sido escolhida para compor estes materiais. Os cátions divalentes podem ser: Mg^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} e os cátions trivalentes podem ser: Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} , Ni^{3+} , Co^{3+} , Sc^{3+} e Ga^{3+} (Vaccari, 1998).

Em alguns processos catalíticos como hidrogenação e hidrocrackeamento é preciso que o catalisador apresente um sítio que funcione como centro ativo. Sendo assim, tem-se investido na incorporação de cátions de metais nobres como Pd^{2+} , Pt^{2+} , Ru^{3+} , Rh^{+3} e Ir^{3+} nos HDLs. O Li^{+} também se destaca como outro caso bem sucedido de incorporação de cátion com oxidação diferente de 2+ e 3+ na composição dos HDLs, enquanto trabalhos recentes (Intissar, 2003) demonstram que não há HDLs contendo cátions tetravalentes como supunham alguns autores (Velu, 1997).

Para um composto ser um HDL não é uma condição necessária que este seja constituído de apenas dois cátions metálicos. Como é o caso das hidrotalcitas de Cu^{2+} que só se formam com a presença de outros cátions divalentes como Mg^{2+} , Co^{2+} ou Zn^{2+} , os quais têm estrutura octaédrica regular e favorece a entrada do íon Cu^{2+} em fase ternária, pois do contrário, haveria uma acentuada distorção octaédrica devido ao elétron desemparelhado da configuração eletrônica $3d^9$, levando a precipitação da malaquita, $Cu_2(OH)_2CO_3$ (Vaccari, 1998). Outra constatação é que a maioria dos HDLs conhecidos possuem cátions com raio iônico entre 0,5 e 0,74 Å. Para cátions “volumosos” como Ca^{2+} , Pb^{2+} , La^{3+} , o arranjo octaédrico torna-se instável causando uma distorção para o interior do domínio intralamelar (Crepaldi, 1998).

Mesmo com certas restrições, uma variedade de compostos tipo-hidrotalcita podem ser formados, diferenciados por composição e proporção dos elementos constituintes, de modo a tornar inviável a síntese seguida de um estudo sistemático das suas propriedades.

A modelagem computacional é neste momento uma ferramenta auxiliar valiosíssima, pois permite investigar mais rapidamente esta família de compostos. Fazendo-se valer de simulações, é capaz de reproduzir e antever propriedades relacionadas com sua estrutura.

Embora já se tenha confirmado o potencial catalítico dos compostos tipo-hidrotaalcita, não há um modelo *ab initio* para seu estudo via simulação computacional, isto porque a célula unitária destes materiais contém muitos átomos (no mínimo 27 átomos/célula) gerando um elevado custo computacional. Além disto não há conhecimento preciso dos sítios ocupados por M^{2+} e Me^{3+} nas lamelas, assim como não se conhece como estão dispersos a água e os ânions na região interlamelar. Reproduzir o empacotamento e a interação entre as lamelas é outra dificuldade na construção do modelo. Em virtude de todos estes desafios, este trabalho esta sendo proposto como parte de uma estratégia para a construção de um modelo *ab initio* para o estudos dos HDLs.

1.7- Estratégia para construção de um modelo *ab initio* para os HDLs

A estratégia consiste de três etapas, como ilustra a Figura 4, e é definida como uma proposta de substituir um problema com muitas incógnitas, por três sistemas com menos variáveis.

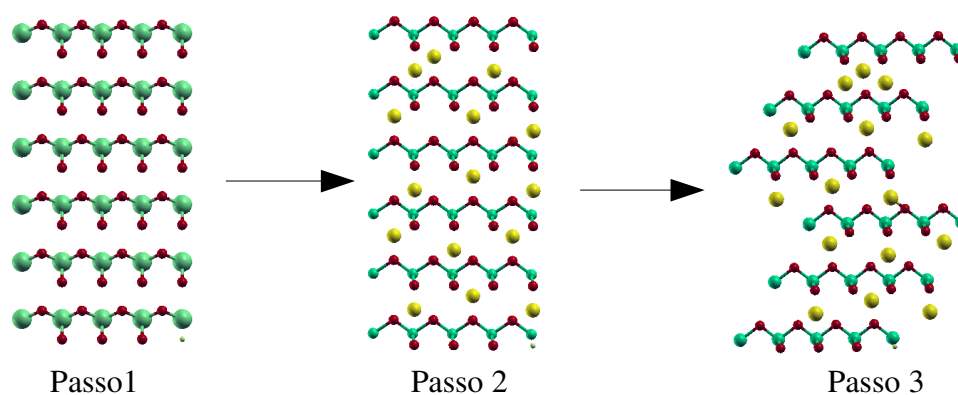


Figura 4- Passo 1- Estudos dos compostos tipo-brucita, Passo 2- Estudo da adsorção e intercalação da água e Passo 3- Estudo dos compostos tipo-hidrotaalcita.

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

Na execução da primeira etapa o mineral brucita, $Mg(OH)_2$, será utilizado como molde para este estudo devido a sua estrutura lamelar não hidratada de simetria hexagonal. Na brucita, assim como na hidrotalcita, cada magnésio está ligado a seis grupos hidroxilas (OH) compartilhados nas estruturas octaédricas como ilustra a Figura 5. O estudo será realizado através da substituição de alguns sítios de Mg^{2+} por um cátions Me^{2+} também divalente formando os compostos tipo-brucita, de modo que não seja gerado o desequilíbrio de carga positiva das hidrotalcitas. Nota-se que os ânions e as águas não estão sendo negligenciados, eles simplesmente não fazem parte deste sistema.

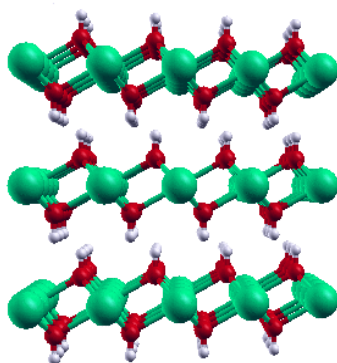


Figura 5- Estrutura lamelar da Brucita, $Mg(OH)_2$.

Outro fato importante é que a substituição na brucita também privilegia cátions com raio iônico entre 0,5 e 0,74 Å como nos HDLs. A interação interlamelar é fraca como nas argilas (D'Arcor, 1993), mas o empacotamento do $Mg(OH)_2$ é representado por 1H, isto é, estrutura hexagonal e grupo espacial $P\bar{3}m1$ cujas lamelas estão alinhadas uma a uma (como ilustra a Figura 6), eliminando a dificuldade de construir sistemas onde as lamelas estão deslocadas (3R ou 2H).

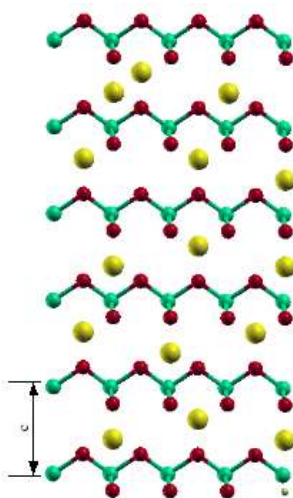


Figura 6- Representação da estrutura lamelar e do politipo 1H do $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

A etapa 2 consiste em utilizar as informações anteriores para incluir o estudo de adsorção e intercalação de água nos compostos lamelares.

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

Este trabalho, entretanto, se restringirá à etapa 1, compreender a estabilidade de compostos lamelares tipo-brucita frente a diversas composições através de cálculos de primeiros princípios.

1.8- Objetivo

Este trabalho teve como objetivo investigar, através de cálculos *ab initio*, as propriedades associadas aos hidróxidos lamelares através dos compostos tipo-brucita. Investigar a interação das lamelas e a relação entre sua composição e a energia de formação. Para tanto, foram realizados cálculos *ab initio* DFT para obtenção da energia total e da estrutura dos hidróxidos $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ e $\text{Zn}(\text{OH})_2$ os seus compostos mistos, $\text{Mg}_x\text{Ca}_{(1-x)}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}_x\text{Cu}_{(1-x)}(\text{OH})_2$ e $\text{Mg}_x\text{Zn}_{(1-x)}(\text{OH})_2$.

Capítulo 2 – Metodologia teórica

2.1- Método de Hartree-Fock

E. Schrödinger, em 1926, sugeriu uma forma para descrever o caráter ondulatório das partículas, através da resolução de um conjunto de equações de onda na forma (Kohn, 1999):

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

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

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

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

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

A equação (1) não pode ser resolvida analiticamente, pois não se consegue separar as coordenadas dos diversos corpos nos termos de potencial. Portanto, para resolvê-la é necessário recorrer a aproximações.

Devido a grande diferença entre as massas dos elétrons e núcleos e ao fato de que as forças nas partículas são as mesmas, os elétrons respondem instantaneamente ao movimento dos núcleos. Então o núcleo pode ser tratado adiabaticamente, levando à separação das coordenadas eletrônicas e nucleares na função de onda de muitos corpos, na chamada *aproximação de Born-Oppernheimer*. Este “princípio adiabático” reduz o problema de muitos-corpos a solução de elétrons dinâmicos em alguma configuração congelada dos núcleos (Payne, 1992).

Mesmo usando a aproximação de Born-Oppenheimer, ainda há um sistema de N elétrons interagentes, representados na equação (2). Em outras palavras, somente se conhece a solução analítica exata para sistemas atômicos e moleculares que possuem um único elétron. Caso em que a equação (1) pode ser escrita por:

$$\hat{h} \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \quad (3)$$

onde $\hat{h} = (-\hbar^2 \nabla^2) / 2m + v(\vec{r})$

Resolver a equação de Schrödinger significa, então, achar uma fórmula analítica ou numérica para a função de onda. Hartree, em 1928, aproximou a função de onda de muitos elétrons como um produto de N funções independentes, isto é,

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \psi_1(\vec{r}_1) \cdot \psi_2(\vec{r}_2) \dots \psi_n(\vec{r}_n) \quad (4)$$

Hartree também desenvolveu um método de cálculo capaz de resolver a equação de Schrödinger para um átomo polieletrônico, levando em consideração as repulsões eletrônicas. Esse método é conhecido por campo auto-consistente (do inglês, *self consist field*, SCF), que permite determinar qual a melhor função $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$ que minimiza a energia total do sistema (Jones, 1989).

As repulsões elétron-elétron são tratadas com a “aproximação do campo médio”, em que se assume que o potencial efetivo que age sobre um dado elétron é produzido pelo campo médio dos outros $(N-1)$ elétrons.

Note que a função de onda do tipo Hartree, equação (4), é um produto de funções de orbitais, entretanto uma função de onda deve levar em consideração o fato dos elétrons

serem férmions e ser anti-simétrica com relação à troca de elétrons de um orbital para outro. Assim sendo, ao invés de escrever uma função de onda com simples orbitais, deve-se utilizar spin-orbitais $(\psi_i(r_i) = \phi_i \sigma)$ de modo que a combinação linear anti-simétrica destas funções gere a função de onda total. Esta observação foi feita em 1930 por Fock, e também por Slater, assim, um cálculo de campo auto-consistente que usa spin-orbitais em uma função de onda eletrônica anti-simetrizada é chamado de cálculo Hartree-Fock (HF) (Sahni, 1997).

Uma forma de se satisfazer tal exigência é escrever a função de onda como um determinante no qual cada elemento é um spin-orbital. Tal determinante é conhecido como determinante de Slater. Isto é, para um átomo com N elétrons, a função de onda de Hartree-Fock pode ser escrita como um determinante de Slater com N spinorbitais ($\sigma = \alpha$ ou β).

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_1) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_1) \\ \psi_1(\vec{r}_2) & \psi_2(\vec{r}_2) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\vec{r}_N) & \psi_2(\vec{r}_N) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (5)$$

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

$$\text{Para a função de onda (5) a energia será: } E = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N (2J_{i,j} - K_{i,j}) \quad (6).$$

Nesta equação,

$$h_i = \langle \psi_i(\vec{r}_i) | \hat{h}_1 | \psi_i(\vec{r}_i) \rangle \quad (7),$$

se refere à energia de um átomo hidrogenóide,

$$J_{ij} = \langle \psi_i(\vec{r}_i) \psi_j(\vec{r}_j) | \frac{e^2}{r_{12}} | \psi_i(\vec{r}_i) \psi_j(\vec{r}_j) \rangle \quad (8),$$

fornece a energia de repulsão colombiana entre os pares de elétrons, e

$$K_{ij} = \langle \psi_i(\vec{r}_i) \psi_j(\vec{r}_j) | \frac{e^2}{r_{12}} | \psi_j(\vec{r}_i) \psi_i(\vec{r}_j) \rangle \quad (9),$$

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

Recordando que em mecânica quântica a interpretação de uma função de onda é uma amplitude de probabilidade, as aproximações das equações (4) e (5) correspondem a tratar os elétrons do átomo como partículas independentes, pois, matematicamente, a probabilidade de um evento composto somente é igual ao produto das probabilidades individuais se os eventos são não correlacionados (independentes). Fisicamente, isto significa que não se observa o movimento correlacionado dos elétrons, isto é, perde-se os detalhes das interações eletrônicas pelo tratamento da interação média auto-consistente. A diferença da correta energia eletrônica de um sistema de muitos corpos e a obtida com a aproximação de Hartree-Fock é chamada de energia de correlação. Esta última é extremamente difícil de ser calculada e métodos alternativos são requeridos (Capelle, 2005).

$$E_{corr} = E_{exata} - E_{HF} \quad (10)$$

2.2- Aproximação de Thomas-Fermi

Uma aproximação, proposta por Thomas (1927) e Fermi (1928) consiste em escrever todas as componentes da energia (1) em termos da densidade de probabilidade $[n(\vec{r})]$, isto é, (Jones, 1989):

$$E[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + U[n(\vec{r})] + \int d^3r [n(\vec{r})] v(r) \quad (11)$$

onde, a energia potencial total é aproximada pela energia de Hartree

$$U[n(\vec{r})] \approx U_H[n(\vec{r})] = \frac{q^2}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (12)$$

e a energia cinética é escrita como:

$$T[n(\vec{r})] \approx T^{LDA}[n(\vec{r})] = \int d^3r t^{hom}[n(\vec{r})] \quad (13)$$

onde, $t^{hom}[n(\vec{r})]$ é a densidade de energia cinética de um sistema homogêneo com densidade $[n(\vec{r})]$ constante.

Como $t^{hom}[n(\vec{r})]$ originasse de uma densidade de elétrons interagentes, o termo não pode ser conhecido explicitamente. Um tipo de aproximação é imaginar um sistema real não-homogêneo, podendo ser decomposto em pequenas células na qual $[n(\vec{r})]$ é constante sendo o primeiro exemplo de aproximação de densidade local (local-density approximation, LDA).

Cada célula pode, então, usar a energia por volume de um sistema homogêneo para aproximar a contribuição de uma célula real não-homogênea. Fazendo as células infinitesimalmente pequenas e somando sobre todos eles tem-se a equação:

$$\frac{E}{V} = \frac{1}{4\pi^3} \int_{k < k_F} d\vec{k} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k_F^5}{10\pi^2 m} = t_s^{hom}[n(\vec{r})] \quad (14)$$

onde k_F é o raio de Fermi e

$$[n(\vec{r})] = k_F^3 / 3\pi^2 \quad (15),$$

ou seja, para um sistema não interagente a função $t^{hom}[n(\vec{r})]$ é conhecida explicitamente.

A aproximação de Thomas-Fermi, então consiste em:

$$E[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + U[n(\vec{r})] + V[n(\vec{r})] \approx E^{TF}[n(\vec{r})] = T_s^{LDA} + U_H[n(\vec{r})] + V[n(\vec{r})] \quad (16)$$

onde T_s^{LDA} é a energia cinética com aproximação LDA para partículas simples (o subscrito “s” representa o termo partículas simples, que no inglês é *single-particle*).

O maior defeito da aproximação de Thomas-Fermi é de não ser capaz de descrever as camadas atômicas. Esta deficiência é resultante da negligência da correlação para

$U_H[n(\vec{r})]$ e do uso do LDA na $T[n(\vec{r})]$ limitando, na prática, o uso dessa metodologia.

2.3- Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

Embora as componentes da energia fossem escritas em termos da densidade eletrônica, a demonstração de que as propriedades do estado fundamental, particularmente a

energia total, E , de um sistema de partículas interagentes são funcionais de $[n(\vec{r})]$, só veio em 1964 com Hohenberg e Kohn (HK) que propuseram dois teoremas básicos nos quais está alicerçada a Teoria do Funcional de Densidade (Baerends, 1997).

Teorema 1 – O potencial externo sentido pelos elétrons é um funcional unívoco da densidade eletrônica - $[n(\vec{r})]$

Teorema 2 – A função de onda do estado fundamental é funcional da densidade eletrônica. Conseqüentemente, todas as propriedades deste estado também são.

A proposta é clara: como a energia total é um observável, é possível escrevê-la em termos de $[n(\vec{r})]$, isto é, $E_{total}[n(\vec{r})]$. Minimizando este funcional, obtém-se o estado fundamental do sistema e sua densidade. Por sua vez, a partir desta densidade pode-se calcular qualquer outra propriedade.

No entanto, Hohenberg e Kohn afirmam apenas que os funcionais existem e não qual é a sua forma analítica exata.

2.4- Equação de Kohn-Sham

Walter Kohn, desta vez com Lu Sham (KS), observou que um tratamento mais exato para o funcional energia cinética de partículas interagentes deveria ser baseado na decomposição de $T[n(\vec{r})]$ em uma parte que representa a energia cinética de partículas não interagentes, $T_s[n(\vec{r})]$ e outra representada por $T_c[n(\vec{r})]$, que leva em consideração a correlação (o subscrito “c”, vem do termo em inglês, *correlation*), como mostrado na equação (17) (Kohn,1999).

$$T[n(\vec{r})]=T_s[n(\vec{r})]+T_c[n(\vec{r})] \quad (17)$$

Como dito anteriormente, a priori, não se conhece a forma explícita de $T_s[n(\vec{r})]$ na forma de funcional de $[n(\vec{r})]$ e utilizando a aproximação LDA retorna-se a aproximação de Thomas-Fermi, uma outra alternativa seria escrevê-lo em termos de orbitais de partículas simples $\phi_i(\mathbf{r})$ de um sistema não interagente com densidade $[n(\vec{r})]$:

$$T_s[n(\vec{r})] = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i^N \int d^3r \phi_i^*(\vec{r}_i) \nabla^2 \phi_i(\vec{r}_i) \quad (18)$$

Por se tratar de partículas não interagentes, a energia cinética total será justamente o somatório das energia cinéticas individuais. Desde que todos os $\phi_i(\mathbf{r})$ são funcionais de $[n(\vec{r})]$, a expressão para $T_s[n(\vec{r})]$ é explicitamente um funcional do orbital e implicitamente da densidade eletrônica, ou seja,

$$T_s[n(\vec{r})] = T_s[\{\phi_i(n)\}] \quad (19)$$

Assim, a forma exata do funcional energia pode ser reescrito na forma (Capelle, 2005):

$$E[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + U[n(\vec{r})] + V[n(\vec{r})] = T_s[n(\vec{r})] + U_H[n(\vec{r})] + E_{xc}[n(\vec{r})] + V[n(\vec{r})] \quad (20)$$

onde E_{xc} é definido para conter $T - T_s$ (que equivale ao T_c) e $U - U_{HF}$ (ou U_c , da equação (10)).

A equação (20) é formalmente exata, mas embora o teorema de Hohenberg-Kohn venha a garantir E_{xc} como um funcional da densidade eletrônica, não se conhece a sua forma explícita.

Fazendo a minimização da equação (21), tem-se:

$$0 = \frac{\delta E}{\delta n} = \frac{\delta T_s}{\delta n} + \frac{\delta V}{\delta n} + \frac{\delta U_H}{\delta n} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n} = \frac{\delta T_s}{\delta n} + v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) \quad (22)$$

O segundo termo representa o potencial externo, que em uma molécula ou sólido é normalmente criado pelos núcleos atômicos. O terceiro, é o potencial de Hartree, já presente na teoria de Thomas-Fermi, leva em conta a interação eletrostática clássica entre os elétrons, isto é, a interação entre o elétron e a densidade média de carga de todos os elétrons do sistema. O último termo, denominado potencial de troca e correlação, inclui todos os termos

não triviais da interação. Como T_s é escrito como funcional do orbital, não poderá ser minimizado diretamente, então, uma forma equivalente a (21) será:

$$0 = \frac{\delta E}{\delta n} = \frac{\delta T_s}{\delta n} + v_{KS}(\vec{r}) \quad (22)$$

onde $v_{KS}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r})$, ou seja, é possível calcular a energia do sistema resolvendo (23) que tem o formato da equação para partículas independentes:

$$\left(\frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + \hat{V}_{KS}[n(\vec{r})] \right) \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (23)$$

que é conhecida como equação de Kohn-Sham.

Uma questão que surge naturalmente é : qual é a representação para a função de densidade eletrônica $[n(\vec{r})]$? Não se conhece a expressão analítica desta função de densidade. Uma alternativa encontrada para sua obtenção é utilizar a equação de Kohn-Sham e através de um processo auto-consistente determinar qual a melhor função $[n(\vec{r})]$ que minimiza a energia total do sistema.

Quando se compara as equações básicas da DFT com as do método Hartree-Fock, verifica-se grande similaridade entre eles, como mostra a Tabela III.

A entidade básica na DFT é a densidade eletrônica, $[n(\vec{r})]$, enquanto o método Hartree-Fock utiliza função de onda multieletrônica para resolver a equação de Schrödinger. Os modelos de HF e DFT diferem no tratamento da energia cinética. A formulação de Kohn-Sham para este termo foi tratado como um funcional desconhecido de um sistema de partículas não-interagentes, $t^{hom}[n(\vec{r})]$, com densidade $[n(\vec{r})]$. Posteriormente, utilizou-se a forma exata para a representação de $T[n(\vec{r})]$. Entretanto, a diferença mais significativa entre os dois métodos está no potencial V_{xc} . Na representação do DFT, o potencial V_{xc} é definido como a derivada funcional da energia total de troca-correlação:

$V_{xc}(r) = \delta E_{xc}[n(\vec{r})] / \delta [n(\vec{r})]$, enquanto, HF não computa diretamente a correlação. Esta é a grande vantagem do DFT sobre o HF, mas a qualidade dos resultados na Teoria do Funcional da Densidade é função principalmente do tipo de potencial V_{xc} utilizado.

Tabela III – Paralelo entre as equações que definem os modelos de Hartree-Fock, HF e do Funcional de Densidade, DFT.

HF(1928, 1930)	DFT (1964, 1965)
$E = E[\psi, R]$	$E = E[n(\vec{r}), R]$
$E = \int \psi^* \left[\sum_i \hat{h}_i + \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \right] \psi d\tau$	$E = T[n(\vec{r})] + U_{\text{Hartree}}[n(\vec{r})] + E_{\text{xc}}[n(\vec{r})]$
$\psi = \ \psi_1(1)\psi_2(2)\dots\psi_n(n)\ $	$[n(\vec{r})] = \sum_{\text{occ}} \psi_i(r) ^2$
$\frac{\delta E}{\delta \psi} = 0$	$\frac{\delta E}{\delta [n(\vec{r})]} = 0$
$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_c(r) + V_x(r) \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i$	$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_c(r) + V_{\text{xc}}(r) \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i$

onde \hat{h}_i é o operador mono-eletrônico, $\hat{h}_i = \hat{t}_i + \sum_A \frac{Z_A}{\vec{r}_{Ai}}$ que contém as contribuições cinéticas e de atração nuclear e $1/r_{ij}$ é o operador de interação coulombiana (Custodio, 1995).

2.5– Potencial de troca e correlação

Nota-se pela equação (22), que para resolver a equação de Kohn-Sham é preciso conhecer o potencial de troca e correlação $V_{\text{xc}}(\vec{r})$.

A energia de troca e correlação $E_{\text{xc}}[n(\vec{r})]$ por partícula de um gás de elétrons homogêneo e interagente é conhecida através de cálculos de Monte Carlo Quântico. Com o intuito de tornar os procedimentos computacionais mais práticos e simples, foram desenvolvidas várias aproximações para esse termo, que serão discutidas adiante.

2.5.1- LDA

Na aproximação LDA, *Local Density Approximation*, o sistema eletrônico é construído assumindo que a energia de troca e correlação por elétron no ponto \vec{r} em $E_{xc}[n(\vec{r})]$ é igual a energia de troca e correlação de um gás de elétrons homogêneo com a mesma densidade, então, (Vianna, 2004)

$$E_{xc}[n(\vec{r})] = \int \epsilon_{xc}(\vec{r}) n(\vec{r}) d^3 r \quad (24)$$

$$e \quad V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} = \frac{\delta [n(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \quad (25)$$

$$\text{com } \epsilon_{xc}(\vec{r}) = \epsilon_{xc}^{hom}[n(\vec{r})] \quad (26)$$

A LDA assume que o funcional energia de troca e correlação é puramente local. Se a densidade eletrônica $[n(\vec{r})]$ for fortemente não uniforme, a energia de troca e correlação usando a densidade de gás de elétrons uniforme não é uma boa aproximação. Um refinamento do método LDA é então, expressar o funcional $E_{xc}[n(\vec{r})]$ em termos do gradiente da densidade de carga total, em uma aproximação conhecida com GGA. Neste trabalho foi utilizada a aproximação LDA proposta por Perdew e Zunger (Perdew, 1981).

2.5.2- GGA

A aproximação GGA, *Generalized Gradient Approximation*, tem a seguinte equação funcional

$$E_{xc}^{GGA}[n(\vec{r})] = \int f(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})) d^3 r \quad (27)$$

Dependendo do método empregado para obter $f(n[\vec{r}], \nabla n[\vec{r}])$, é possível obter diferentes GGAs. Atualmente, os GGAs mais populares são PBE (Perdew, Burke e Ernzenhof) e BLYP (combinação de funcional de troca Becke com funcional de correlação Lee, Yang e Parr). Neste trabalho foi empregado a aproximação GGA-PBE (Perdew, 1996).

2.6- Potenciais periódicos

Um cristal é um sistema de infinitos pontos com um arranjo regular em todo espaço, constituindo a chamada *rede de Bravais*. Nesses pontos da rede é possível separar um conjunto mínimo, uma *célula unitária*, cuja repetição periódica no espaço gera todo o sólido.

Então, uma rede de Bravais possui simetria de translação, ou seja, um ponto é geometricamente equivalente ao outro por uma operação de translação nos pontos dessa rede. Por essa razão, a energia potencial deste sistema tem a propriedade de ser periódica com a periodicidade da rede em questão, isto é, (Vianna, 2004)

$$V(\vec{r} + \vec{R}_n) = V(\vec{r}) \quad (28)$$

onde \vec{R}_n é um vetor de translação que leva de um ponto da rede ao outro.

Com a célula unitária definida na rede de Bravais, três vetores primitivos de translação \vec{a}_1, \vec{a}_2 e \vec{a}_3 , linearmente independentes, podem ser escolhidos como base. O vetor \vec{R}_n pode ser escrito em termos dessa base como

$$\vec{R}_n = \sum_{i=1}^3 l_{ni} \vec{a}_i, \quad (29)$$

com l_{ni} ($i=1,2,3$) sendo inteiro.

Devido a condição de contorno periódica imposta pela simetria translacional, o cristal foi tornado “finito” por meio da célula unitária.

2.7- Teorema de Bloch

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

$$\psi_i(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} f_i(\vec{r}) \quad (30)$$

A função com a mesma periodicidade da rede pode ser expandida usando um conjunto de base discretas de ondas planas, cujos vetores de onda são vetores da rede recíproca do cristal,

$$f_i(\vec{r}) = \sum_G c_{i,G} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (31)$$

conseqüentemente, cada função de onda eletrônica pode ser escrita como uma soma de ondas planas.

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_G c_{i,k+G} e^{[i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}]} \quad (32)$$

2.8- Rede recíproca, Zona de Brillouin e amostragem de pontos k

Considerando-se um conjunto de vetores \vec{R}_n constituindo uma rede de Bravais, e uma onda plana, $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$. Um vetor de onda, em geral, não permitirá que qualquer onda plana tenha, necessariamente, a periodicidade da rede de Bravais. Ao contrário, isto só será possível para certos \vec{k} . O conjunto de todos os vetores de onda que produzem ondas planas com periodicidade de uma dada rede de Bravais é chamada de rede recíproca (Ascroft, 1976).

Um vetor de onda pertence a rede recíproca de uma rede de Bravais de pontos \vec{R} , provando a relação:

$$e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}+\vec{R})}=e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (33)$$

para qualquer \vec{r} e para qualquer \vec{R} da rede de Bravais.

Da equação (33) é possível caracterizar a rede recíproca como o conjunto de vetores de onda que satisfazem:

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}=1 \quad (34)$$

Nota-se pela equação (34) que a rede recíproca é definida com referência a uma rede de Bravais particular.

De maneira análoga à rede cristalina, pode-se construir uma célula unitária da rede recíproca. Existe certa arbitrariedade na sua escolha, convencionando-se que seja uma célula de Wigner-Seitz, centrada em um dos pontos escolhidos como sendo a origem da rede recíproca. Esta célula unitária tem todas as propriedades de simetria da rede recíproca, e é denominada de *Primeira Zona de Brillouin* (Vianna, 2004).

Ao estado eletrônico é permitido somente conjuntos de pontos \vec{k} determinado pela condição de contorno aplicada para o interior do sólido. A densidade de pontos \vec{k} permitidos é proporcional do volume da Zona de Brillouin.

Um número infinito de elétrons em um sólido contam com infinitos números de pontos k , mas só um número finito de estados eletrônicos são ocupados para cada ponto \vec{k} . 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} .

No entanto, as funções de onda para pontos \vec{k} muito próximos são quase idênticas. Isso permite uma representação com número finito de pontos \vec{k} para calcular o potencial eletrônico e deste modo, determinar a energia total do sólido. Neste trabalho, utilizou-se o método de Monkhorst-Pack (Monkhorst, 1976) para eleger a amostragem de pontos \vec{k} .

2.9- Energia de corte

O Teorema de Bloch afirma que a função de onda eletrônica para cada ponto \vec{k} pode ser expandida em termos de um conjunto discreto de bases de ondas planas. A princípio, é necessário um conjunto infinito de ondas planas para expandir uma função de onda eletrônica. No entanto, os coeficientes $c_{i, \vec{k}+\vec{G}}$ para as ondas planas com energia cinética menor que $(\hbar^2/2m)|\vec{k}+\vec{G}|^2$ são, tipicamente, mais importantes que aqueles relacionados com energias cinéticas mais elevadas. Então, o conjunto de base de ondas planas pode ser truncado para incluir somente ondas planas que tenham energia cinética menor que alguma energia particular, conhecida como *energia de corte*. A introdução da energia de corte discretiza o conjunto de base de ondas planas, produzindo um conjunto de base finito (Payne, 1992).

2.10- Minimização direta do funcional de energia de Kohn-Sham

A solução da equação de Kohn-Sham passa pela diagonalização da matriz hamiltoniana. O tamanho da matriz é determinado pela escolha da energia de corte $(\hbar^2/2m)|\vec{k}+\vec{G}|^2$, podendo ser intratavelmente grande para sistemas que contam tanto com elétrons de caroço quanto elétrons de valência. Assim, o procedimento de diagonalização convencional apresenta deficiências como tempo computacional e a necessidade de calcular todos os auto-estados, apesar da densidade eletrônica ser construída apenas pelas funções de onda dos estados ocupados.

Um método alternativo para resolver o problema de auto-valores é a “Minimização por Gradientes Conjugados”. Este é um procedimento iterativo baseado no princípio variacional e realiza a minimização direta de $\langle \psi(\vec{r}) | \hat{H} | \psi(\vec{r}) \rangle$ no espaço de muitas variáveis definido pelos coeficientes $\{c_i\}$ da expansão de $\psi(\vec{r})$ em ondas planas (Payne, 1992). A minimização por gradientes conjugados foi utilizada neste trabalho.

2.10.1- Método Variacional

Com o método variacional é possível encontrar a energia aproximada para o estado fundamental de um sistema quântico desde que seja dada uma função de onda qualquer que obedeça as condições de contorno desse sistema. Isso pode ser feito através do princípio de que o valor esperado do hamiltoniano, em qualquer estado $|\psi(\vec{r})\rangle$, é um limite superior para a energia exata do estado fundamental ϵ_0 , ou seja:

$$E[\psi(\vec{r})] = \frac{\langle \psi(\vec{r}) | \hat{H} | \psi(\vec{r}) \rangle}{\langle \psi(\vec{r}) | \psi(\vec{r}) \rangle} \geq \epsilon_0 \quad (35)$$

Se o estado $|\psi(\vec{r})\rangle$ é normalizado, $\langle \psi(\vec{r}) | \psi(\vec{r}) \rangle = 1$, obtem-se $\langle \psi(\vec{r}) | \hat{H} | \psi(\vec{r}) \rangle \geq \epsilon_0$.

Na prática, escolhe-se uma função de onda tentativa e calcula-se o funcional $E[\psi(\vec{r})]$. Assim, encontrando os coeficientes $\{c_i\}$ que minimizam (35), obtem-se a função de onda e a energia do estado fundamental aproximada do sistema. O valor esperado do hamiltoniano será tanto mais próximo de ϵ_0 , quanto mais próximo $|\psi(\vec{r})\rangle$ for do estado fundamental exato, ou seja, a energia indica a “qualidade” da função de onda tentativa.

2.11- Aproximação do Pseudopotencial

A expansão da função de onda eletrônica em um conjunto de base de ondas planas apresenta vantagens como: (i) fácil passagem do espaço real para o espaço recíproco e vice-versa, (ii) eficiência computacional devido a sua simplicidade, (iii) completa no limite $E_{\text{cut}} \rightarrow \infty$, podendo ser sistematicamente melhorada e (iv) ausência de “Forças de Pulay”. No entanto, como as bases de ondas planas não privilegiam regiões do espaço, elas podem ser desvantajosas na descrição de estados muito localizados.

Um grande número de funções tipo onda plana são necessárias para expandir os orbitais de caroço, por conta de serem muito localizados e de oscilarem muito rapidamente. Além disso, as funções de ondas dos elétrons de valência devem oscilar rapidamente na região do caroço. Este é um problema sério, mas pode ser superado pelo uso da aproximação do pseudopotencial.

Como as propriedades dos sólidos dependem principalmente dos elétrons de valência, é possível substituir os elétrons de caroço por um pseudopotencial e utilizar as ondas planas na descrição apenas da camada mais externa (Payne, 1992).

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

$$|\psi_k^v\rangle = |\phi_k^v\rangle - \sum_c |\psi_k^c\rangle \langle \psi_k^c | \phi_k^v \rangle \quad (36)$$

onde: $|\phi_k^v\rangle$ é a parte suave de $|\psi_k^v\rangle$ e pode ser bem descrita por uma expansão com poucas ondas planas, e o segundo termo da equação (36) é a parte “de caroço” de $|\psi_k^v\rangle$, sendo escrita como uma combinação de estados de caroço $|\psi_k^c\rangle$.

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

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

$$H|\psi_k^v\rangle = E_k^v|\psi_k^v\rangle \quad (37),$$

$$H|\psi_k^c\rangle = E_k^c|\psi_k^c\rangle \quad (38).$$

Substituindo-se (37) em (38), obtém-se:

$$H\left(|\phi_k^v\rangle - \sum_c |\psi_k^c\rangle\langle\psi_k^c|\phi_k^v\rangle\right) = E_k^v\left(|\phi_k^v\rangle - \sum_c |\psi_k^c\rangle\langle\psi_k^c|\phi_k^v\rangle\right) \quad (39)$$

e utilizando a equação (39),

$$\left(H + \sum_c (E_k^v - E_k^c)|\psi_k^c\rangle\langle\psi_k^c|\right)|\phi_k^v\rangle = H'|\phi_k^v\rangle = E_k^v|\phi_k^v\rangle \quad (40).$$

Escrevendo

$$H = -\frac{1}{2}\nabla^2 + U(\vec{r}) \quad (41)$$

obtem-se,

$$H' = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \left(U(\vec{r}) + \sum_c (E_k^v - E_k^c)|\psi_k^c\rangle\langle\psi_k^c|\right) = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V^{PS}, \quad (42)$$

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

Pode-se notar que:

$$\langle\phi_k^v|U(\vec{r})|\phi_k^v\rangle < 0 \quad \text{e} \quad \langle\phi_k^v|\sum_c (E_k^v - E_k^c)|\psi_k^c\rangle\langle\psi_k^c|\phi_k^v\rangle = \sum_c (E_k^v - E_k^c)|\langle\phi_k^v|\phi_k^v\rangle|^2 > 0, \quad (43)$$

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

O grande problema na utilização deste método está justamente na construção do pseudopotencial. Pode-se dizer até que a maior complexidade de se resolver o problema de

muitos corpos é transferida do cálculo em si, para a geração do pseudopotencial. Outro problema, é que alguns elementos têm estados de caroço bastante estendidos o que dificulta muito o método.

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

$$4\pi \int_0^{r_c} |R_l^{PS}(r)|^2 r^2 dr = 4\pi \int_0^{r_c} |R_l^{AE}(r)|^2 r^2 dr \quad , \quad (44)$$

sendo $R_l^{PS}(r)$ a parte radial da pseudofunção e $R_l^{AE}(r)$ a parte radial da função de onda real. Além disso, o pseudopotencial é construído de modo que $R_l^{PS}(r) = R_l^{AE}(r)$ para $r \geq r_c$. A primeira boa implicação desta condição de normalização é que, de acordo com o Teorema de Gauss, o potencial eletrostático sentido por uma carga elétrica para $r \geq r_c$, é o potencial correto se um pseudopotencial que conserve a norma for utilizado. Um outro aspecto importante, para testar a qualidade da aproximação de pseudopotencial, está relacionado com a sua transferabilidade, isto é, se ele consegue descrever corretamente as interações entre os íons e elétrons de valência em outros ambientes químicos. Isto pode ser testado a partir da seguinte relação:

$$2\pi \left[(r\varphi)^2 \frac{d}{d\varepsilon} \frac{d}{dr} \ln \varphi \right]_{r=r_c} = 4\pi \int_0^{r_c} |\varphi|^2 r^2 dr \quad , \quad (45)$$

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

energia. Esta condição assegura que os pseudopotenciais tenham uma excelente transferabilidade.

No entanto, o método dos pseudopotenciais de norma conservada enfrentam alguns problemas para materiais que envolvem, por exemplo, os átomos da primeira linha da tabela periódica (B, C, N, O, ...) e metais de transição. Isto acontece porque um grande número de ondas planas é necessário para descrever os orbitais localizados 2p e 3d que ficam na valência destes materiais. O problema é que, pela condição da conservação da norma (que impõe que a “pseudocarga” seja idêntica à carga real do sistema), foi provado que não é possível obter uma pseudofunção de onda mais suave do que a real função de onda. Troullier e Martins (Troullier, 1993) propuseram a construção da pseudofunção de onda

$$R_l^{PS}(r), \text{ tal que,}$$

$$R_l^{PS}(r) = R_l^{AE}(r) \quad \text{se } r \geq r_c$$

$$R_l^{PS}(r) = r^l \exp[p(r)] \quad \text{se } r \leq r_c \quad (46)$$

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

$$p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12} \quad (47)$$

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

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

O pseudopotencial deve ser utilizado em diferentes ambientes químicos, e por isso deve-se retirar a blindagem dos elétrons de valência, já que essa depende do ambiente química em que o pseudopotencial está. O pseudopotencial resultante é o pseudopotencial

iônico, obtido pela subtração dos potenciais de Hartree (V_H) e de correlação e troca (V_{xc}) calculados a partir das pseudofunções de onda de valência, ou seja,

$$V_{ion,l}^{PS}(\vec{r}) = V^{PS}(\vec{r}) - V_H^{PS} - V_{xc}^{PS} \quad (48)$$

No entanto, se a aproximação de pseudopotenciais é usada juntamente com a DFT esse procedimento tem suas limitações. No formalismo da DFT, a energia eletrônica total é obtida pela solução da equação de Kohn-Sham (25). Dentro da aproximação de pseudopotenciais, a energia total é obtida substituindo-se em (25) a densidade de carga total $[n(\vec{r})]$ por uma (pseudo) densidade de carga de valência $[n^v(\vec{r})]$ e o $U(\vec{r})$ pelo pseudopotencial. Assim, as interações entre as densidades dos elétrons de caroço $[n^c(\vec{r})]$ e os de valências são transferidas para o pseudopotencial e a energia devido somente à densidade de carga do caroço $[n^c(\vec{r})]$ é subtraída da energia total, uma vez que essa é constante (aproximação do caroço rígido). Essa aproximação não levará a erros significativos se as cargas de valência e de caroço estiverem bem separadas, uma vez E_{xc} pode ser separado em $E_{xc}[n^c(\vec{r})] + E_{xc}[n^v(\vec{r})]$, ou seja, gera caroço e valência. No entanto, se houver sobreposição das cargas de valência e de caroço, não se poderá separar $E_{xc}[n(\vec{r})]$ e conseqüentemente subtrair $E_{xc}[n^c(\vec{r})]$ da energia total. Nesse caso deve-se fazer uma correção de caroço.

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

$$V_{ion,l}^{PS}(\vec{r}) = V^{PS}(\vec{r}) - V_H[n^v(\vec{r})] - V_{xc}[n^c(\vec{r})] + [n^v(\vec{r})] \quad (49)$$

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

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

$$\hat{V}_{ion}^{PS}(\vec{r}) = \hat{V}_{ion,local}^{PS}(\vec{r}) + \sum_l \hat{V}_{semi}^l(\vec{r}) |l\rangle\langle l|, \quad (50)$$

onde $\hat{V}_{ion,local}^{PS}(\vec{r})$ é a parte local (independe de l) e de longo alcance do potencial total.

Para raios grandes essa parte do potencial total comporta-se como $-Z_{valência}/r$ e

$\hat{V}_{semi}^l(\vec{r}) |l\rangle\langle l| = \hat{V}_{ion}^{PS}(\vec{r}) - \hat{V}_{ion,local}^{PS}(\vec{r}) = \hat{V}_{SL}(\vec{r})$ é a parte semi-local (radialmente local e dependente de l) do potencial total e de curto alcance.

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

$$V_l^{KB} = \frac{|V_{SL}(\vec{r}) \phi_{l,m}^{PS}\rangle \langle \phi_{l,m}^{PS} V_{SL}(\vec{r})|}{\langle \phi_{l,m}^{PS} | V_{SL}(\vec{r}) | \phi_{l,m}^{PS} \rangle} \quad (51)$$

onde V_L^{KB} é conhecido como potencial de Kleinman-Bylander, $\phi_{l,m}^{PS}$ é a pseudofunção de onda atômica de momento angular l na configuração atômica de referência

$(\phi_{l,m}^{PS} = R_l^{PS} Y_{l,m}(\theta, \phi))$ e $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ são os harmônicos esféricos. Nota-se que

$V_L^{KB}(\vec{r}) |\phi_{l,m}^{PS}\rangle = |V_{SL}(\vec{r}) \phi_{l,m}^{PS}\rangle$ e o termo semi-local escrito nessa forma permite uma economia de tempo computacional.

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

$$\hat{V}_{ion}^{PS}(\vec{r}) = \hat{V}_{ion,local}^{PS}(\vec{r}) + \hat{V}_{NL}^{KB} \quad (52)$$

Neste trabalho, os pseudopotenciais de norma conservada foram gerados pelo programa FHI98PP (Fuchs, 1999) com o método de Troullier e Martins (Troullier, 1999). Os potenciais locais foram transformados em pseudopotenciais Kleinman-Bylander (Kleinman, 1982) totalmente separáveis e não-locais. O potencial d foi escolhido como potencial local. As configurações de valência consideradas são: $3s^2$; $4s^2$; $3d^9 4s^2$ e $3d^{10} 4s^2$ para Mg, Ca, Cu e Zn, respectivamente. Os raios de corte para os canais s; p; d (em a. u.): 2,14; 2,54; 2,54 para o Mg, 2,80; 2,33; 2,60 para o Ca, 2,13; 2,29; 2,13 para o Cu e 2,06; 2,33; 2,06 para o Zn. Para o Mg e Ca foram usadas correções não-lineares de caroço com raio de corte de 1,80 e 2,60, respectivamente.

Capítulo 3 - Resultados e discussões

3.1- Sumário da metodologia adotada

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

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

3.2- Preparação dos cálculos e comparação de parâmetros geométricos

A construção do modelo para investigação das propriedades dos compostos lamelares foi feita através de substituição nos compostos tipo-brucita. Assim, houve a necessidade de

testar preliminarmente a qualidade da metodologia em calcular a estrutura de equilíbrio da brucita, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, através de comparação com os valores experimentais. O $\text{Ca}(\text{OH})_2$, conhecido como portlandita, é um hidróxido isoestrutural do $\text{Mg}(\text{OH})_2$, isto é, apresenta composição química diferente mas tem a mesma rede cristalina, hexagonal com grupo espacial $P\bar{3}m1$ e por isso, também foi utilizado neste teste inicial (Baranek, 2001).

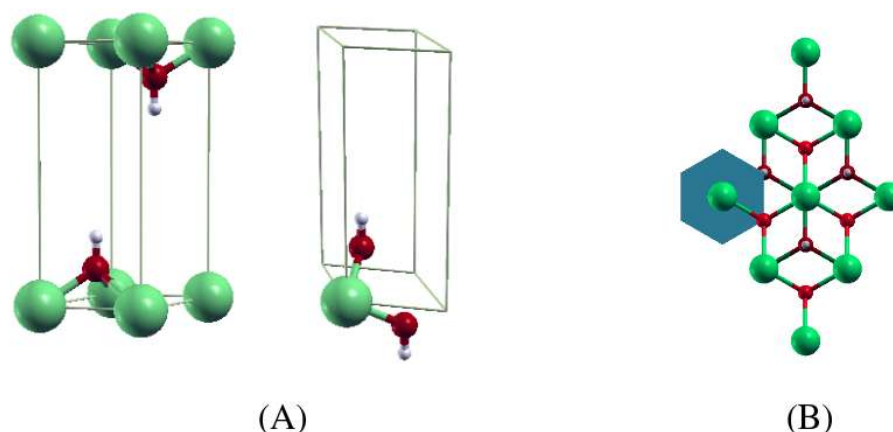


Figura 7 – (A) Célula unitária e (B) simetria hexagonal dos compostos tipo-brucita.

A brucita tem somente cinco átomos na célula unitária, como mostra a Figura 7. O átomo de magnésio está na posição invariante $(0,0,0)$ com simetria de ponto $\bar{3}m$ e os átomos de oxigênio e hidrogênio estão em posições especiais $\mp(1/3, 2/3, z)$, com simetria de ponto $3m$. Em outras palavras, todos os átomos estão em posição especial, e somente a coordenada z do oxigênio e do hidrogênio não está fixada por simetria (Winkler, 1995). Portanto, a geometria da célula unitária é completamente definida por quatro parâmetros: a , c , z_O e z_H ; onde z_O e z_H são as coordenadas reduzidas, com relação ao eixo c , do oxigênio e hidrogênio, respectivamente (D'Arco, 1993). Porém, é mais conveniente referir-se a M-O, O-H, O-O (mesma camada) e H-H (interlamelar) com distâncias em Å.

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

Tabela IV: Parâmetros de rede calculados utilizando o funcional de troca e correlação LDA e GGA

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

^a Dovesi, 2001.

Para otimização de geometria não foram aceitos erros superiores a 3%, neste caso somente os cálculos com GGA concordaram com os valores experimentais dentro deste critério, em todos os casos, mostrando-se mais adequado a este estudo. Isso já era esperado, uma vez que os métodos GGA têm uma melhor descrição para interações mais fracas, como é o caso das interlamelares.

Sabe-se, da literatura, que o Cu(OH)₂ cristaliza com simetria ortorrômbica e o Zn(OH)₂ com simetria tetragonal, mas como o interesse deste trabalho é analisar os compostos tipo-brucita, a otimização destes hidróxidos foi realizada substituindo todos os Mg²⁺ isomorficamente por Zn²⁺ ou Cu²⁺ utilizando potencial de correlação e troca do tipo GGA (PBE) e os resultados estão descritos na Tabela V.

Tabela V: Parâmetros de rede e geométricos para $\text{Cu}(\text{OH})_2$ e $\text{Zn}(\text{OH})_2$ tipo-brucita em Å.

	<i>a</i>	<i>c</i>	M-O	O-O	O-H	H-H
Cu(OH)₂	3,283	4,647	2,147	3,283	0,970	2,020
Zn(OH)₂	3,278	4,732	2,160	3,278	0,966	2,024

Antes de analisar a Tabela V, deve-se relatar o comportamento da estrutura lamelar da brucita. Como foi dito anteriormente, na célula unitária dos compostos tipo-brucita, as coordenadas $(0,0,0)$ e $\pm (1/3, 2/3, z)$ correspondem a posição do cátion M^{2+} e do grupo OH , respectivamente. Esta estrutura pode ser vista como a sobreposição de duas redes hexagonais, uma formada pelos cátions e outra pelos grupos hidroxila, na qual, uma delas sofreu uma rotação de 60° em relação a outra, como ilustra a Figura 8.

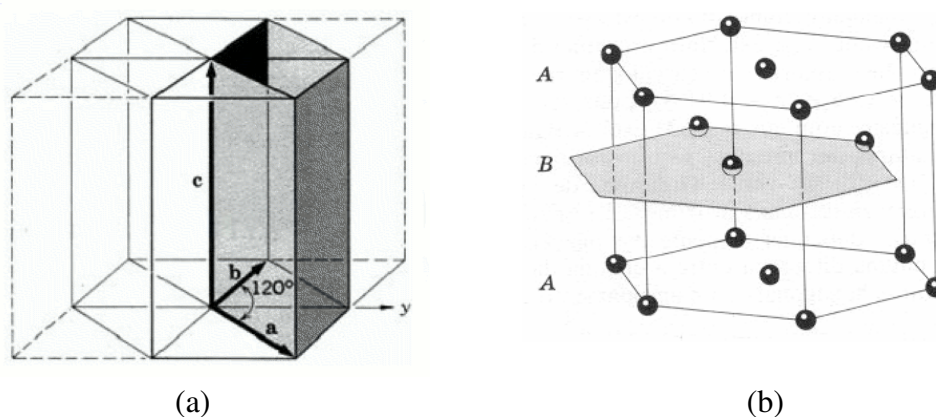


Figura 8- Representação da estrutura (a) hexagonal simples e (b) hexagonal empacotada (Kittel, 1996)

Representado a posição do cátion por *b* e as posições das hidroxilas por A e C, a sequência do empilhamento nestes compostos será, então, AbC-AbC-... . É comum omitir a representação do cátion, de modo que o politipo é representado dor AC-AC-AC-... . Este tipo de empacotamento corresponde a rede hexagonal empacotada, hcp (hexagonal close packed) (Thomas, 2006). Assim, os parâmetros “*a*” e “*b*” formam o plano que contém os cátions

M^{2+} das lamelas. Ao contrário, “ c ” coincide com a distância interlamelar, a qual é dada por uma interação relativamente fraca entre objetos neutros, parte desta interação é devido a forças de dispersão não consideradas por qualquer Hamiltoniano adotado.

Os hidróxidos $Cu(OH)_2$ e $Zn(OH)_2$ tipo-brucita resultam em uma pequena variação do parâmetro “ a ” (conforme pode ser verificado na Tabela V), uma vez que a razão entre os raios iônicos dos cátions é próximo de um.

Já o decréscimo do parâmetro “ c ”, pode ser atribuído à modificação da interação eletrostática entre as lamelas quando outros metais são introduzidos na brucita. Resultados experimentais similares são encontrados quando Mg^{2+} é substituído por Cu^{2+} ou Fe^{2+} nas hidrotalcitas (Carja, 2001), confirmando a boa qualidade dos resultados apresentados.

A precisão dos cálculos DFT ab initio, depende da escolha dos seguintes parâmetros: (i) energia do raio de corte da energia cinética, pois ela controla o número de ondas planas incluídas na base, (ii) da escolha do funcional de troca e correlação e (iii) da amostragem de pontos \vec{k} , obtido de acordo com a simetria da estrutura.

A energia de corte foi testada e seguindo o critério descrito no item “Sumário da metodologia adotada”, foi escolhido para este parâmetro uma energia de 50 Hartree. A aproximação GGA foi adotada para o potencial de correlação e troca. Acreditando que a amostragem de pontos \vec{k} de $8 \times 8 \times 8$ estava super-estimada, avaliou-se a contribuição de diferentes amostragens na otimização de geometria com energia de corte de 50 Hartree. Os resultados foram dispostos na Tabela VI.

A Tabela VI mostra que uma amostragem de pontos k superior a $5 \times 5 \times 5$ não contribui para uma melhor concordância dos parâmetros geométricos quando a energia de corte é fixada em 50 Hartree. Sendo assim, visando a redução do custo computacional dos cálculos que se seguiram, passa-se a adotar tal amostragem.

Tabela VI: Parâmetros de rede para diversas amostragens de pontos no espaço recíproco.

Amostragem	Mg(OH) ₂		Ca(OH) ₂		Cu(OH) ₂		Zn(OH) ₂	
	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>c</i>
2 x 2 x 2	3,149	4,838	3,659	5,012	3,253	4,700	3,255	4,764
3 x 3 x 3	3,171	4,814	3,667	5,000	3,283	4,656	3,274	4,741
4 x 4 x 4	3,171	4,814	3,667	5,000	3,283	4,656	3,275	4,742
5 x 5 x 5	3,171	4,814	3,667	5,000	3,283	4,656	3,278	4,732
6 x 6 x 6	3,171	4,814	3,667	5,000	3,283	4,656	3,278	4,732
7 x 7 x 7	3,171	4,814	3,667	5,000	3,283	4,656	3,278	4,732
8 x 8 x 8	3,171	4,814	3,667	5,000	3,283	4,656	3,278	4,732
Exp.	3,150	4,770	3,586	4,880	-	-	-	-

3.3- Análise vibracional

Os compostos tipo brucita cristalizam com simetria hexagonal e grupo espacial $P\bar{3}m1$. No grupo espacial está contido as operações de simetria translacional e as operações do grupo de ponto do cristal. A letra maiúscula do símbolo $P\bar{3}m1$ representa a operação puramente translacional expressa pela rede de Bravais primitiva. O termo $\bar{3}m1$ representa as operações de simetria do grupo de ponto, a qual deixa sempre ao menos um ponto estacionário ao efetuar a operação de simetria (Fazzio,1998).

Dois tipos de notação são utilizados para designar tais grupos: a internacional, também chamada de Hermann-Mauguin e a notação de Schoenflies.

A representação do grupo espacial dos compostos tipo-brucita nas diferentes notações é:

Notação Internacional	Notação de Schoenflies
$P\bar{3}m1$	D_3d^3

A análise da espectroscopia vibracional de um cristal pode ser efetuada via grupo de fator, onde devem ser consideradas as operações de simetria do grupo espacial as qual pertence o cristal, ou pelo método de correlação, que utiliza essencialmente as tabelas de correlação entre o grupo de ponto e o grupo espacial (Sala, 1995).

Dispondo de um destes métodos encontra-se a representação redutível dos compostos tipo-brucita (Pascale, 2003).

$$\Gamma = 2 A_{1g} + 2 E_g + 2 A_{2u} + 2 E_u$$

As espécies A_{1g} e A_{2u} correspondem ao modo de estiramento O-H, enquanto E_g e E_u são relacionados aos modos com a deformação angular do grupo O-H, como ilustra a Figura 9. Sendo as espécies de simetria “u” ativas somente no infravermelho e as de simetria “g” têm atividade no espectro Raman. Os dois fenômenos foram simulados e seus resultados estão na Tabela VII.

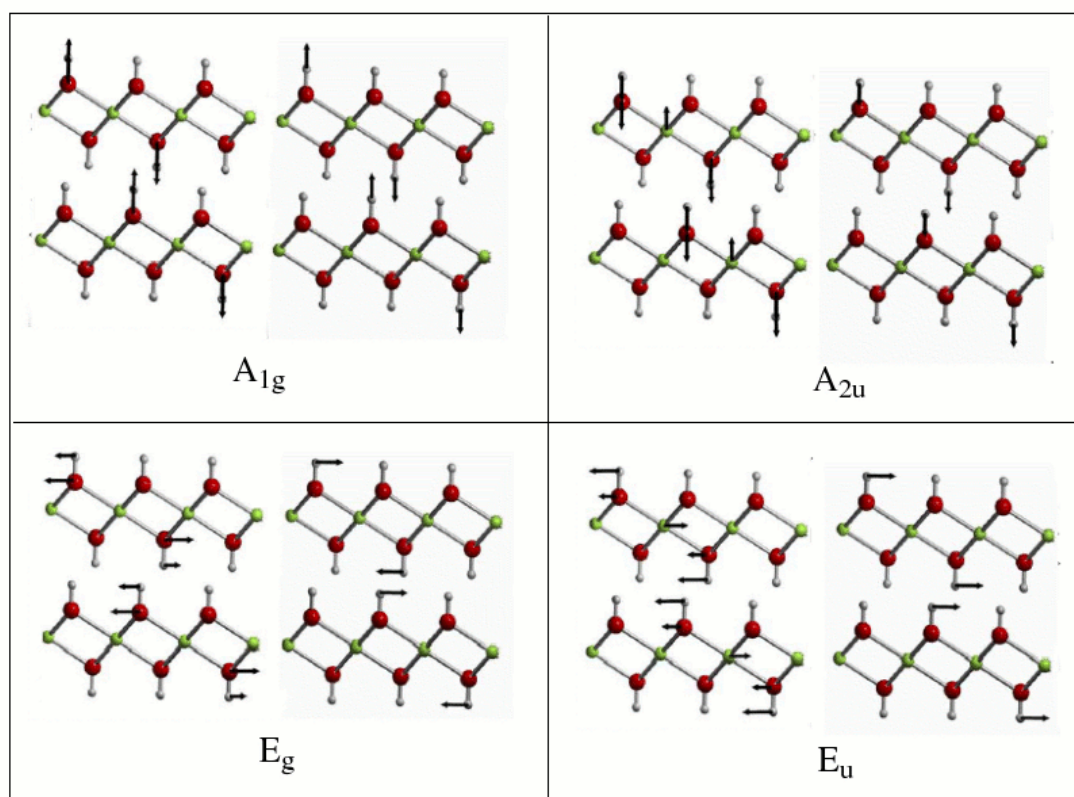


Figura 9- Ilustração dos modos de vibração dos compostos tipo-brucita (Pascale, 2003)

Tabela VII - Frequências experimentais e calculadas (cm^{-1}) do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e $\text{Ca}(\text{OH})_2$

	$\text{Mg}(\text{OH})_2$		$\text{Ca}(\text{OH})_2$	
	Experimental		Experimental	
	Raman	Infravermelho	Raman	Infravermelho
A_{1g}	3652	3668	3620	3658
	443	437	357	350
E_g	725	773	680	672
	280	264	254	262
A_{2u}		3698		3645
		562		415
E_u		462		392
		368		312

Verifica-se pela Tabela VII que há boa concordância entre as frequências calculadas e as experimentais. Este resultado indica, ainda, que será possível utilizar a simulação na atribuição dos modos de vibração de estruturas complexas como os HDLs, uma vez que a interpretação do seu estudo espectroscópico é baseado na estrutura da brucita.

Obsevando a Tabela VII para uma dada espécie de vibração, verifica-se que as frequências dos hidróxidos $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ não diferem apreciavelmente, levando a crer que a variação da entropia vibracional (ΔS_{vib}), assim como a variação da energia de ponto zero (ΔE_{PZ}) sejam desprezíveis, quando forem consideradas misturas de cátions numa mesma estrutura tipo-brucita.

3.4- Estrutura de bandas

Um conceito de muita utilidade na análise da estrutura eletrônica de sistemas periódicos é a estrutura de bandas, que é o equivalente a um diagrama de níveis de energia em um sistema finito. A Figura 10 ilustra a zona de Brillouin selecionada e as Figuras de 11 a 14 apresentam a estrutura de bandas para as células unitárias dos hidróxidos $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, $Cu(OH)_2$, e $Zn(OH)_2$, respectivamente. A escolha da primeira zona de Brillouin deve-se ao fato de que esta representa a região que contém todos os pontos equivalentes no espaço recíproco com relação ao grupo de simetria utilizado.

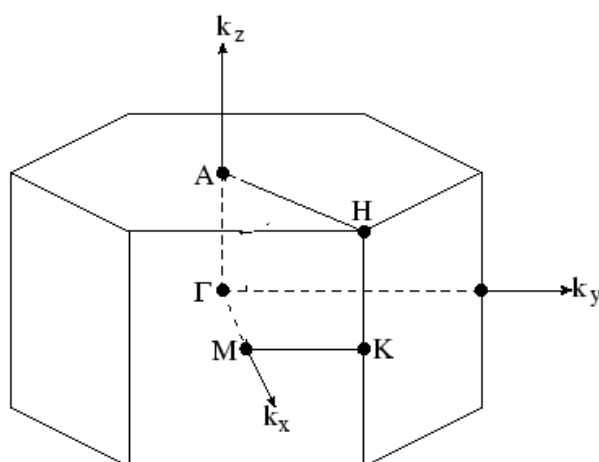


Figura 10- Descrição dos pontos: $\Gamma = (0; 0; 0)$, $M = (0,5; 0; 0)$, $K = (1; 0,5; 0)$, $H = (1; 0,5; 0,5)$ e $A = (0; 0; 0,5)$ do espaço recíproco.

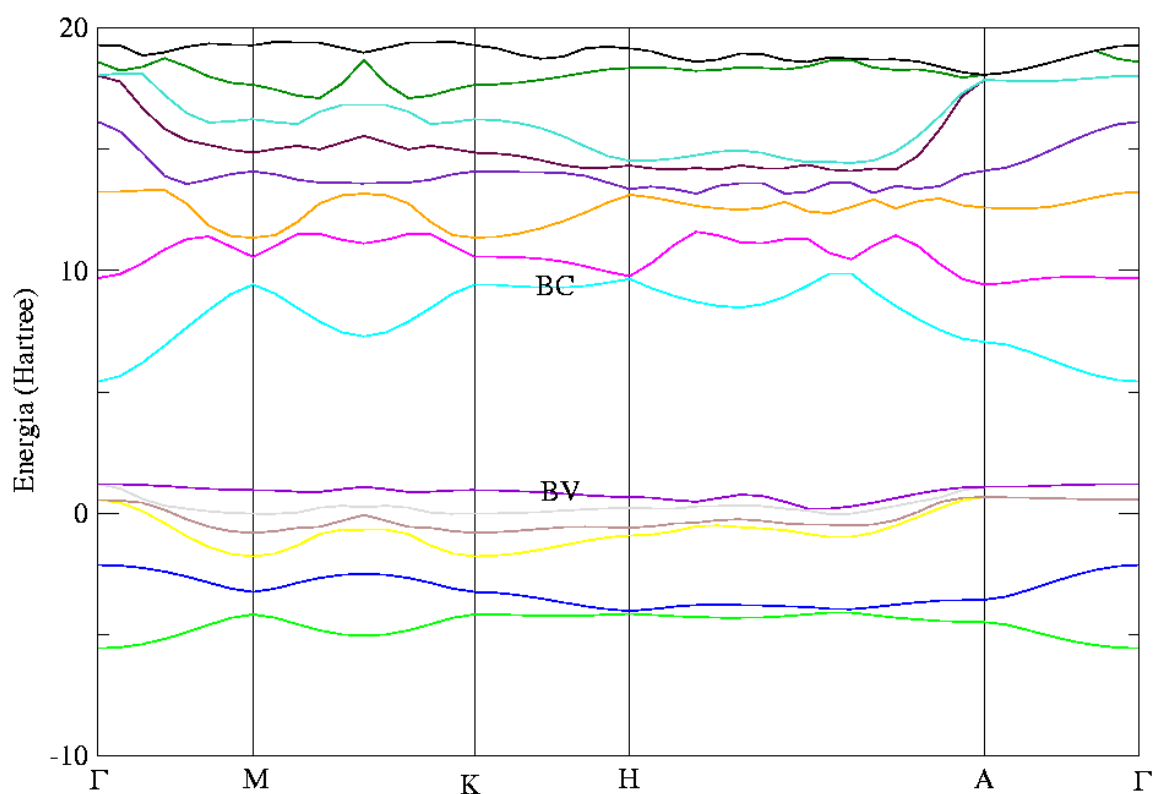


Figura 11- Estrutura de bandas do Mg(OH)₂. BV assinala a banda de valência e BC a banda de condução.

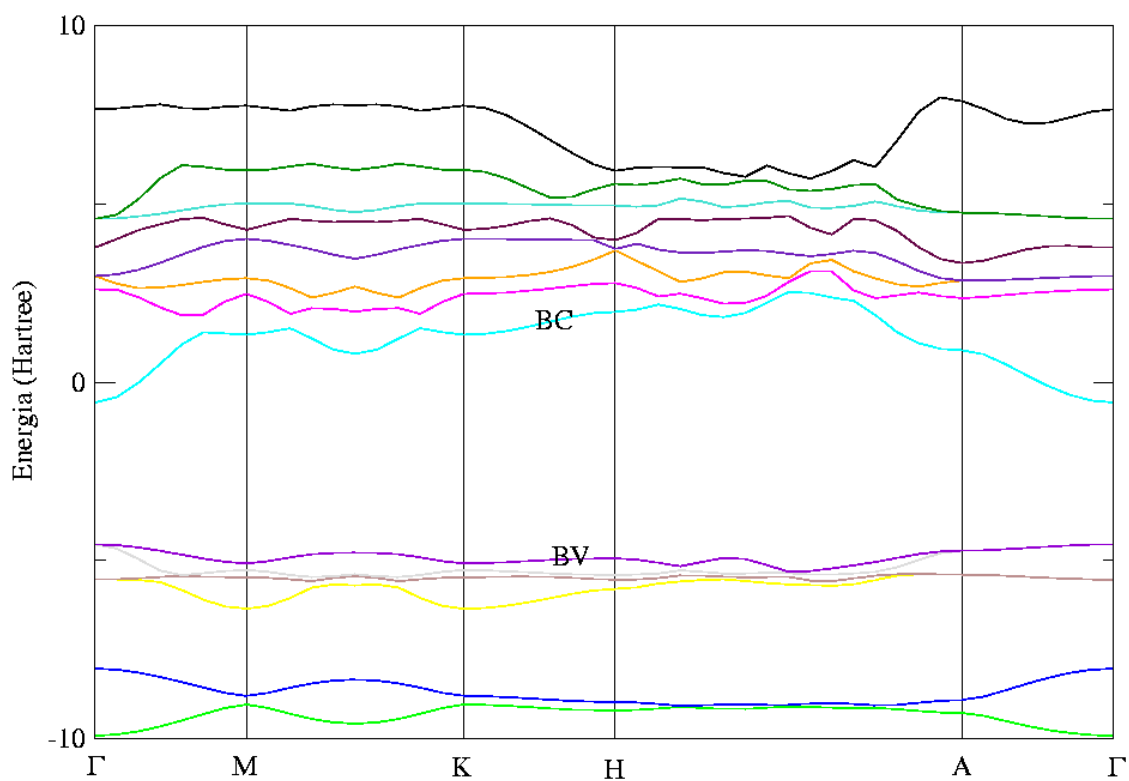


Figura 12- Estrutura de bandas do Ca(OH)₂. BV assinala a banda de valência e BC a banda de condução.

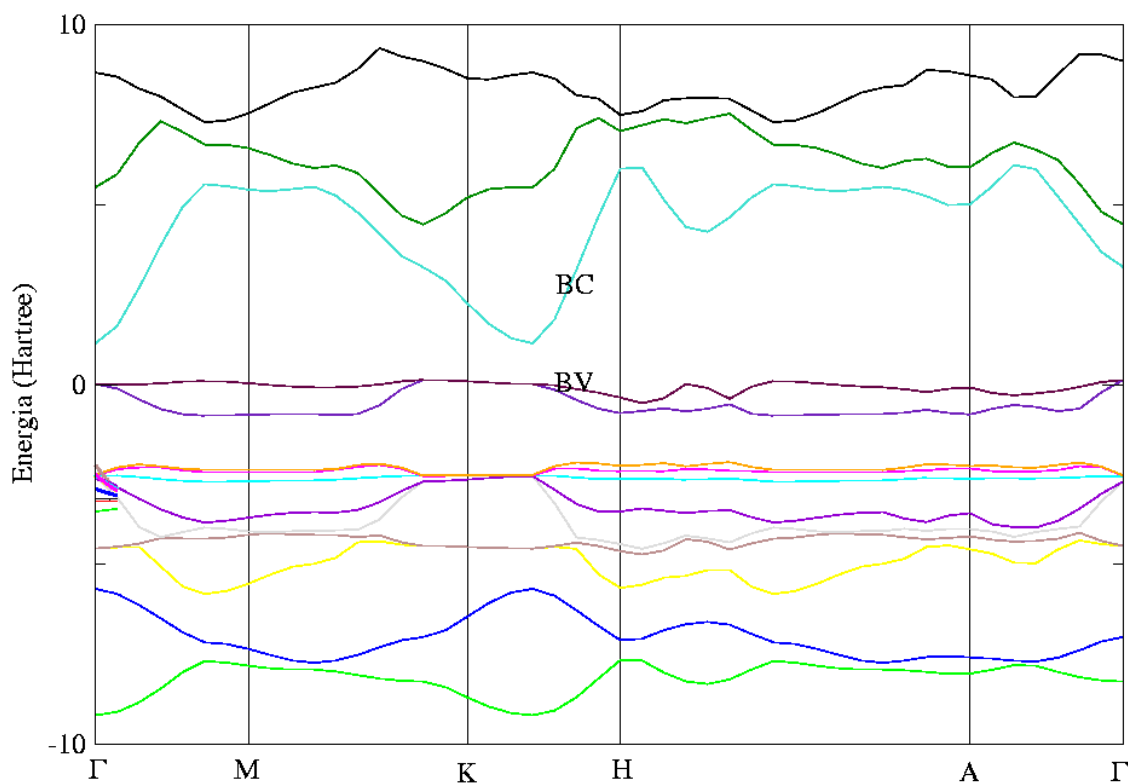


Figura 13- Estrutura de bandas do Cu(OH)₂. BV assinala a banda de valência e BC a banda de condução.

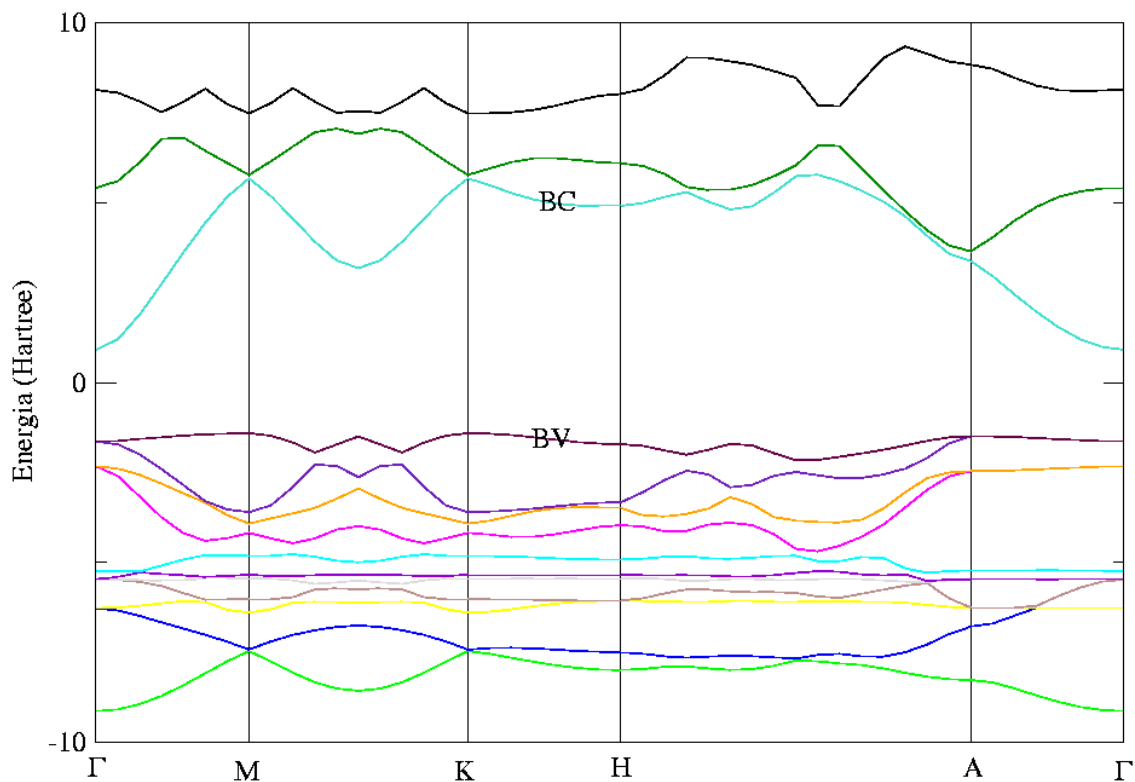


Figura 14- Estrutura de bandas do Zn(OH)₂. BV assinala a banda de valência e BC a banda de condução.

Observa-se que as Figuras de 11 a 14, apresentam uma lacuna de energia, “gap”, definida como a diferença entre a energias da banda de condução e banda de valência. Banda de valência é a última banda ocupada pelos elétrons e a banda de condução é a primeira banda desocupada. Para o $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ as primeiras oito bandas são ocupadas. Para o $\text{Zn}(\text{OH})_2$ as primeiras treze bandas são ocupadas. Finalmente, para o $\text{Cu}(\text{OH})_2$ tem-se doze bandas ocupadas e uma semi-ocupada.

Nota-se claramente que esses quatro hidróxidos, nessa simetria hexagonal, são semicondutores. Foi suposto então que todos os hidróxidos mistos Mg-Ca e Mg-Zn, também seriam semicondutores, ou seja, apresentam um *gap* de energia entre as bandas de valência e condução, enquanto os hidróxidos mistos Mg-Cu apresentam caráter metálico devido ao elétron desemparelhado.

Em particular, existem dois tipos de *gap*, o indireto e o direto. O *gap* indireto ocorre quando o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução encontram-se em pontos diferentes da zona de Brillouin. O *gap* direto ocorre quando o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução coincidem no mesmo ponto da zona de Brillouin. Os hidróxidos de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ apresentam *gap* direto no ponto Γ . O $\text{Cu}(\text{OH})_2$, apresenta “gap” indireto do ponto K para o ponto Γ , enquanto para o $\text{Zn}(\text{OH})_2$, o “gap” indireto aparece do ponto M para o ponto Γ .

3.5- Energia de afastamento

As lamelas dos compostos tipo-brucita são mantidas coesas por interações de natureza eletrostática, principalmente. Devido a esta fraca interação, a direção cristalográfica [0001] contém os planos mais comuns de clivagem. É conhecido da literatura (Baranek, 2001) que as interações entre as lamelas é fraca, mas não é apresentada a magnitude desta. É

importante investigar nesta etapa se o modelo proposto é adequado para reproduzir tal observação e apontar a ordem de grandeza desta interação.

Para investigar a energia envolvida na separação das lamelas dos compostos tipo-brucita, os slabs ou camadas são afastados um a um na direção [0001] por uma distância n vezes o parâmetro de rede “ c ”. A Figura 15 mostra que, em todos os casos estudados ($\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ e $\text{Zn}(\text{OH})_2$), a energia de separação lamelar converge rapidamente em função do afastamento das lamelas e que está em torno de 2kcal/mol. Essa energia pode ser considerada baixa e facilmente atingida por vias térmicas.

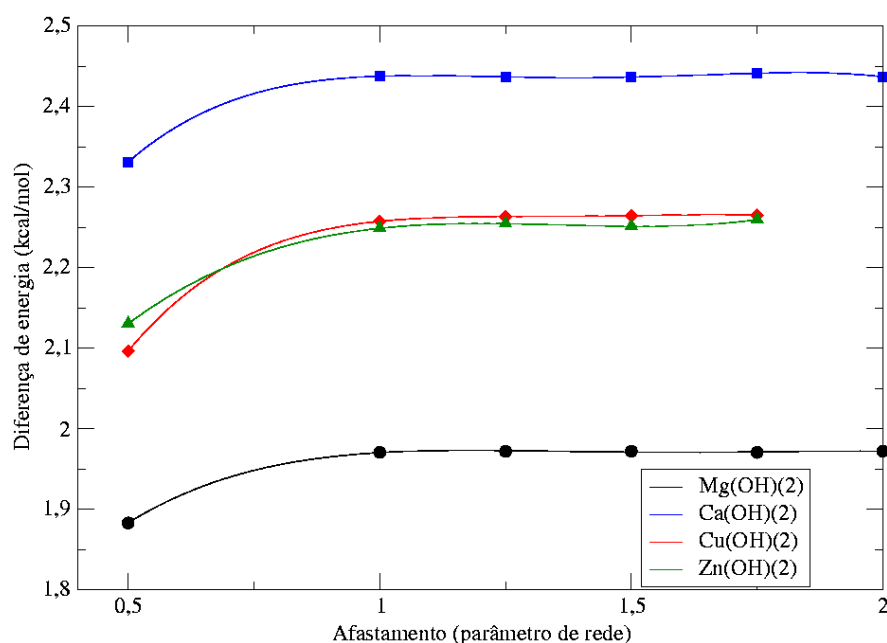


Figura 15- Variação da energia total em função do afastamento das lamelas .

Os hidróxidos mistos foram obtidos pela substituição isomórfica do cátion Mg^{2+} por Ca^{2+} , Cu^{2+} ou Zn^{2+} possibilitando a formação de dois tipos de misturas: as intralamelares, na qual cátions diferentes estão na mesma lamela e as interlamelares, na qual cada lamela é constituída de um único tipo de cátion, como ilustra a Figura 16.

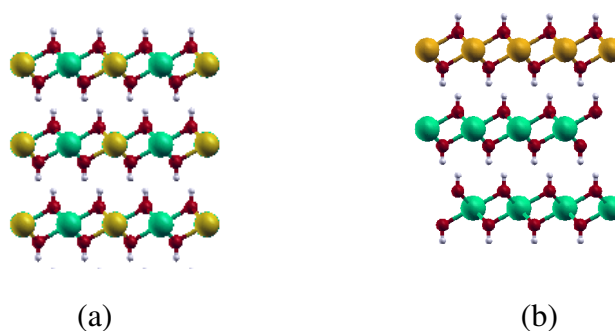


Figura 16 – Tipos de mistura: (a) mistura intralamelar e (b) mistura interlamelar

Todos os estudos realizados até aqui, cálculo da geometria dos hidróxidos tipo-brucita, a análise vibracional e a energia de afastamento, mostraram que as propriedades dos hidróxidos lamelares não diferem significativamente com a substituição completa do cátion M^{2+} na estrutura. Isto levou a crer que as diferenças de energia total das misturas interlamelares deveriam ser muito pequena. Assim, as misturas intralamelares deveriam ser mais importantes energeticamente que as misturas interlamelares.

3.6- Células unitárias

Um arranjo regular de átomos, que pode ser repetido ao longo do cristal, constitui uma célula unitária. Quando esta célula tem volume mínimo, ela é denominada célula primitiva, segundo a convenção adotada pela comunidade de teoria da matéria condensada (Fazzio, 1998). A célula primitiva da brucita, contém cinco átomos, mas esta célula não permite a construção dos hidróxidos mistos. Pois esta célula contém um único sítio para o cátion, de modo a não ser possível fazer misturas, formadas por cátions Mg^{2+} e por outro cátion divalente M^{2+} (onde $M = Ca^{2+}$, Zn^{2+} ou Cu^{2+}). Foi necessário, então, construir as super-células que estão mostradas na Figura 17.

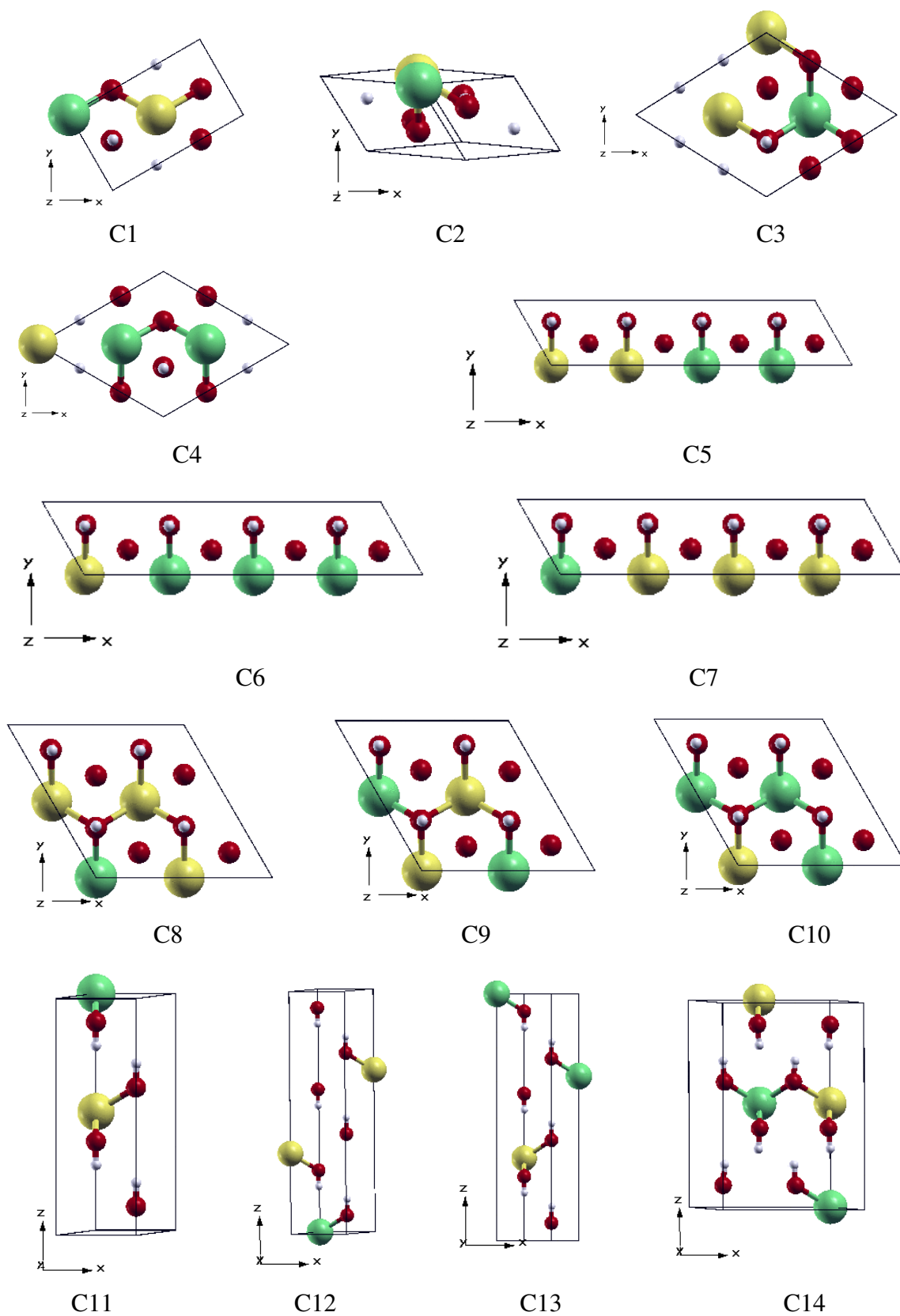
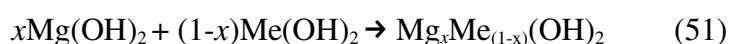


Figura 17 – Super-células

A célula dos compostos tipo-brucita original é do tipo $axaxc$, na construção das super-células os parâmetros foram multiplicados por p , q e r , respectivamente. A notação para a super-célula é $pxqxr$, concordando com o vetor multiplicado.

Como já mencionado anteriormente, os parâmetros “ a ” e “ b ” constituem um plano paralelo às lamelas e qualquer crescimento nesta direção resultará em uma transformação dentro da lamela, como são as células de C1 a C10. As células de mistura intralamelar são: a ortorrômbica (C1), a triclínica (C2), a $\sqrt{3}x\sqrt{3}x1$ (C3 e C4), a $4x1x1$ (C5 a C7) e $2x2x1$ (C7 a C10). As coordenadas utilizadas para a construção das células ortorrômbica e triclínica estão dispostos no Apêndice I. Como a estrutura é hexagonal, há uma simetria entre a e b de modo que, por exemplo, $2x1x1$ e $1x2x1$ sejam equivalentes e apenas uma precisa ser considerada. Construiu-se, também, as células de misturas interlamelar, C11 a C13 e uma que contempla as duas situações, C14. A célula C11 é do tipo $1x1x2$, C12 e C13 são $1x1x3$ e a C14 é uma $2x1x2$. Deve ser observado que dentro de uma mesma configuração são construídas todas as combinações não simétricas possíveis, e, embora tenham configurações diferente as células C1, C2, C5, C9 e C14 têm mesma fração molar de 50%, enquanto C3 e C12 apresentam fração molar de Mg de 33,33%, C4 e C13 têm 66,67%. Os grupos C7-C8 e C6-C10 têm 25% e 75% em fração molar de Mg, respectivamente.

As reações de mistura dos hidróxidos, puderam ser representados pela equação química geral:



onde, Me = Ca, Cu ou Zn.

É possível calcular a energia de mistura para cada composto através da fórmula:

$$\Delta E_{\text{mix}} = E_{\text{Mg}_x\text{Me}_{(1-x)}(\text{OH})_2} - (xE_{\text{Mg}(\text{OH})_2} + (1-x)E_{\text{Me}(\text{OH})_2}) \quad (52)$$

Sendo $E_{\text{Mg}_x\text{Me}_{(1-x)}(\text{OH})_2}$, $E_{\text{Mg}(\text{OH})_2}$ e $E_{\text{Me}(\text{OH})_2}$ as energias eletrônicas mais a energia de ponto zero (E_{PZ}) para $\text{Mg}_x\text{Me}_{(1-x)}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e $\text{Me}(\text{OH})_2$, respectivamente. ΔE_{mix} corresponde

aproximadamente à energia eletrônica, uma vez que o ΔE_{PZ} foi aproximado a zero, como dito na seção 3.2.

A variação de energia, ΔE e a variação de entalpia, ΔH estão relacionadas pela equação:

$$\Delta H = \Delta E + p\Delta V \quad (53)$$

O termo $p\Delta V$ contribui consideravelmente no caso dos gases, mas que para sólidos sua contribuição é desprezível diante de ΔE , e como boa aproximação será adotado neste estudo $\Delta E = \Delta H$.

Qualquer reação química, acompanhada de sua reversa, pode ser descrita como um equilíbrio. A constante de equilíbrio de uma reação depende da variação de entalpia (ΔH) e também da entropia (ΔS) que juntamente com a temperatura absoluta (T), são usadas para definir a variação de energia livre (ΔG), de acordo com a relação:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (54)$$

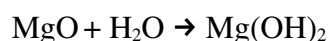
A energia livre está relacionada à constante de equilíbrio e a espontaneidade da reação. Se ΔG é igual a zero, o sistema está em equilíbrio, enquanto se ΔG for negativo o processo tenderá a ocorrer. Um valor positivo de ΔG significa que a reação tende a ocorrer no sentido inverso, isto é, do estado final para o inicial. Ou seja, a constante de equilíbrio de uma reação química é obtida a partir dos dados termodinâmicos associados a uma reação química. As componentes ΔH e ΔS contribuem de maneira independente no sentido de favorecer ou desfavorecer a reação. Para um sólido a entropia pode ser escrita como:

$$\Delta S = \Delta S_{\text{vib}} + S_{\text{conf}} \quad (55)$$

Como a variação de entropia vibracional foi aproximada por zero, a variação da entropia total é igual a entropia configuracional (ΔS_{config}). Uma vez que a entropia configuracional é sempre maior ou igual a zero, o termo $T\Delta S$, nestas condições, sempre irá contribuir para a reação de formação. Porém, geralmente, o termo $T\Delta S$ é pequeno se comparado a ΔH , sendo em muitos casos, aproximadamente zero.

Assim, o objetivo desta análise é estimar as entalpias relativas, grandeza que fornece informação suficiente para prever se uma dada reação no estado sólido ocorrerá ou não. A equação (52) permite avaliar a possibilidade de existência de hidróxidos mistos para ΔE_{mix} negativo, assim como investigar o comportamento de cada conjunto Mg-Zn, Mg-Cu e Mg-Ca, frente às células anteriormente selecionadas.

Para testar a validade destas aproximações foi calculada a energia de formação da brucita, representada pela reação química:



Energia de formação da brucita é -18,82 kcal/mol (Baranek, 2001) enquanto o valor calculado é de -18,34 kcal/mol. A concordância satisfatória das energias mostra a consistência das aproximações e conseqüentemente dos cálculos obtidos com este procedimento.

3.7- Entropia das misturas

Como as misturas ocorrem no estado sólido é possível aproximar a entropia $\Delta S = \Delta S_{\text{config}}$, isto é, uma vez que os valores da contribuição da variação de entropia vibracional (ΔS_{vib}) é esperada como próxima de zero, a entropia pode ser calculada pelos valores da entropia configuracional (por mol). A entropia configuracional de um sistema aleatório binário com distribuição aleatória pode ser obtido pela equação:

$$S_{\text{conf}} = -R [x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] \quad (56)$$

onde, R é a constante dos gases ideais e x a fração molar de um dos componentes da mistura.

Usando a equação (56) é possível analisar o termo TS_{conf} para algumas composições como é exposto na Tabela VIII.

Tabela VIII- Energia do termo TS_{conf} em kcal/mol na fração molar x

Temperatura (K)	$x=1/4$	$x=1/3$	$x=1/2$	$x=2/3$	$x=3/4$
300	0,33	0,38	0,83	0,38	0,33
500	0,56	0,63	1,38	0,63	0,56
700	0,78	0,89	1,93	0,89	0,78

A Tabela VIII, mostra que nos compostos tipo-brucita calculados, aqueles que apresentarem sempre valores de ΔE_{mix} menor 2kcal/mol tenderão a ter uma desordem em sua estrutura, caso sejam preparados em altas temperaturas. Os valores mostrados na Tabela VIII, podem ser interpretados como limites de $-\Delta E_{\text{mix}}$ onde a desordem seria favorecida para uma certa composição x na temperatura T. Valores de ΔE_{mix} inferiores aos correspondentes negativos da Tabela VIII, para uma dada temperatura e composição, indicam um sistema ordenado. Valores de ΔE_{mix} superiores aos limites $-TS_{\text{conf}}$ em várias das configurações, considerada uma única temperatura, indicam uma estrutura com ocupação desordenada nos sítios catiônicos. Essa análise será mostrada nas seções 3.8 e 3.9.

3.8- Hidróxido misto $\text{Mg}_x\text{Zn}_{(1-x)}(\text{OH})_2$

A partir das energias totais calculadas para as células de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ e das células C1 a C14, com sítios catiônicos contendo Mg^{2+} e Zn^{2+} e adotando-se os critérios discutidos acima e a equação (52), foi construído a Figura 18 para análise da previsão de formação de hidróxidos mistos Mg-Zn.

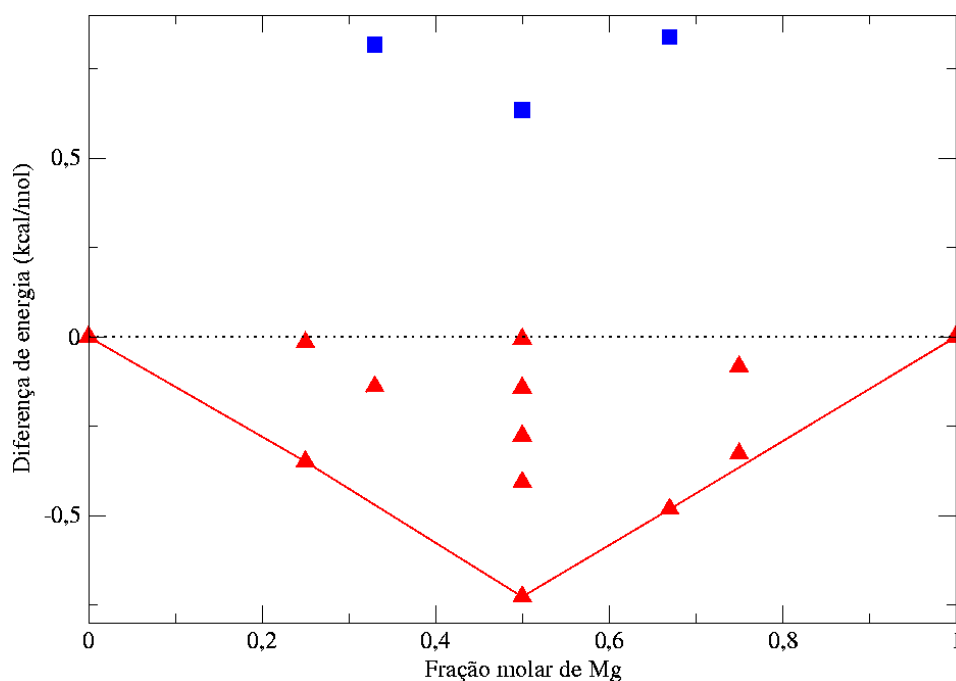


Figura 18 – Energia de formação dos compostos $Mg_xZn_{1-x}(OH)_2$

Uma vez que as energias ΔE_{mix} são sempre valores relativos, é preciso que se tenha um padrão com o qual elas possam ser comparadas. Neste caso as referências da Figura 18, serão os compostos puros de fração molar $x=0$ e $x=1$, que pela fórmula $Mg_xZn_{1-x}(OH)_2$, correspondem ao hidróxido $Zn(OH)_2$ e $Mg(OH)_2$, respectivamente. Usando a equação (52) nota-se facilmente que os compostos puros têm $\Delta E_{mix} = 0$.

Como discutido anteriormente, os hidróxidos mistos com previsão de formação deveriam apresentar diferença de energia negativa, isto é representado no diagrama pelos pontos encontrados abaixo da linha pontilhada. Os triângulos em vermelho representam as misturas intralamelares, enquanto os quadrados azuis as misturas interlamelares.

Observa-se pela Figura 18, que todos os hidróxidos mistos com previsão de formação pertencem a células cujas misturas são intralamelares. Os três pontos com diferença de energia positiva, são oriundos das células C11, C12 e C13, que são do tipo $1 \times 1 \times 2$ com mistura interlamelar, confirmando que esta configuração é desprivilegiada. A linha em vermelho destaca as configurações de estado fundamental, sendo a mais estável a célula $2 \times 1 \times 2$, que contempla simultaneamente misturas intra e interlamelar. Os valores ΔE_{mix} estão

no intervalo entre -0,5 e 0,5kcal/mol, que com certeza está dentro do erro da metodologia DFT-GGA. Na melhor das hipóteses o erro da metodologia será 3kcal/mol e caso sejam sistemáticas podem baixar para 1kcal/mol em diferenças de energia como o ΔE_{mix} . Desta forma, este resultado indica uma preferência por estruturas mistas cujos cátions estejam arranjados ao acaso dentro das lamelas, mesmo quando preparada na temperatura ambiente (vide Tabela VIII).

Os resultados relativo às mistura interlamelares podem ser relacionados a diferença do parâmetro de rede “*a*” entre o $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Como mostrado nas Tabelas IV e V, esta diferença é de 3,4% e as lamelas formadas pelo $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e $\text{Zn}(\text{OH})_2$ podem se ajustar em um valor intermediário de “*a*” com um pequeno aumento da energia. O resultado é que embora estas estruturas tenham energia positiva, o valor é menor que 0,75 kcal/mol. Esta energia pode ser compensada pelo termo $T\Delta S$ da energia livre.

Em outras palavras, a sutil diferença de energia entre as diversas configurações possíveis, deverá levar a uma elevada entropia configuracional, que por sua vez, irá contribuir para a minimização da energia livre de Gibbs.

3.9-Hidróxido misto $\text{Mg}_x\text{Cu}_{(1-x)}(\text{OH})_2$

Como resultado parcial para o hidróxido misto $\text{Mg}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ tem-se a tabela IX, na qual estão apresentados os ΔE_{mix} , para um conjunto de configurações de fração molar x_{Mg} . Verifica-se pela Tabela IX que nenhuma previsão de formação dos compostos chegou a ser observada, o que, a princípio, contradiz as informações experimentais (Vaccari, 1998). Estes resultados sugerem que a influência da polarização de spin para o Cu^{2+} pode ter sido negligenciada pelo modelo. Logo, faz-se necessário investigar tal hipótese.

Tabela IX – Energia de formação dos hidróxidos mistos Mg^{2+}/Cu^{2+}

X_{Mg}	Configuração	$\Delta E_{\text{formação}}$ (kcal/mol)	
0,75	-	0,34	A
0,67	-	0,71	A
0,50	1	0,44	A
0,50	2	0,34	A
0,50	3	0,37	E

A- Mistura intralamelar, E- Mistura interlamelar

O Cu^{2+} têm configuração $3d^9$, e pode ser tratada como um buraco para completar a camada $3d^{10}$. Portanto, em sistemas contendo N cobres, deve-se esperar N buracos. Mas inicialmente, no entanto, os cálculos foram realizados com o emparelhamento dos elétrons, de modo que o número de buracos fosse menor que N. Estes resultados iniciais indicam que o desemparelhamento dos elétrons para cada cobre em um cálculo permitindo a polarização de spin deve ser considerado.

Para testar a consistência desta hipótese foi construída uma célula $2 \times 1 \times 1$ que foi calculada por dois procedimentos diferentes: uma com densidade de spin restrita (já estava sendo utilizada nos cálculos anteriores) e a outra com densidade de spin não restrito (esta última, garantidamente contem a polarização de spin). Neste caso duas situações podem ser observadas: (a) os dois spins desemparelhados estão orientados no mesmo sentido, ou (b) eles estão orientados em sentidos opostos. Os resultados de cada caso é apresentado na Tabela X.

 Tabela X – Energia total da célula $2 \times 1 \times 1$ com polarização de spin para o $Cu(OH)_2$

Método	E_{total} (Hartree)
densidade de spin restrita	-154,34931350
densidade de spin não restrita	
spins paralelos	-154,36875280
spins anti-paralelos	-154,34931359

A Tabela X mostra que o procedimento anterior, negligenciava uma significativa polarização de spin, o que leva a uma menor energia de troca e conseqüentemente ao aumento da energia total do sistema. Nota-se que esta diferença é da ordem de 19,4 mHartree ou 12,2 kcal/mol, e não poderia ser desprezada.

Uma vez localizada a fonte de erro para o tratamento deste sistema é preciso investigar se o procedimento proposto para a correção era consistente em tamanho, ou seja, uma célula 1x1x1 multiplicada por um número inteiro computa o mesmo valor de energia de uma célula $pxqxr$, onde p, q e r são números pela qual a célula original foi multiplicada. Este teste estão mostrados na Tabela XI.

Tabela XI - Energia total das células 1x1x1 e 2x1x1.

Célula	E_{total}(Hartree)	$2x E_{total}$(Hartree)	ΔE_{total}(Hartree)	ΔE_{total}(kcal/mol)
1x1x1	-77,18422955	-154,3684591		
2x1x1	-154,36875280	-		
			-0,00029370	-0,18429969

Nota-se que neste caso a diferença de energia é desprezível, resultado de erros de aproximação do próprio cálculo. Assim, fez-se necessário refazer os cálculos de modo a incluir a polarização de spin e os novos resultados utilizando as energias totais de $Mg(OH)_2$, $Cu(OH)_2$ e as células de C1 a C14 contendo Mg^{2+} e Cu^{2+} como cátions, estão expostos na Figura 19.

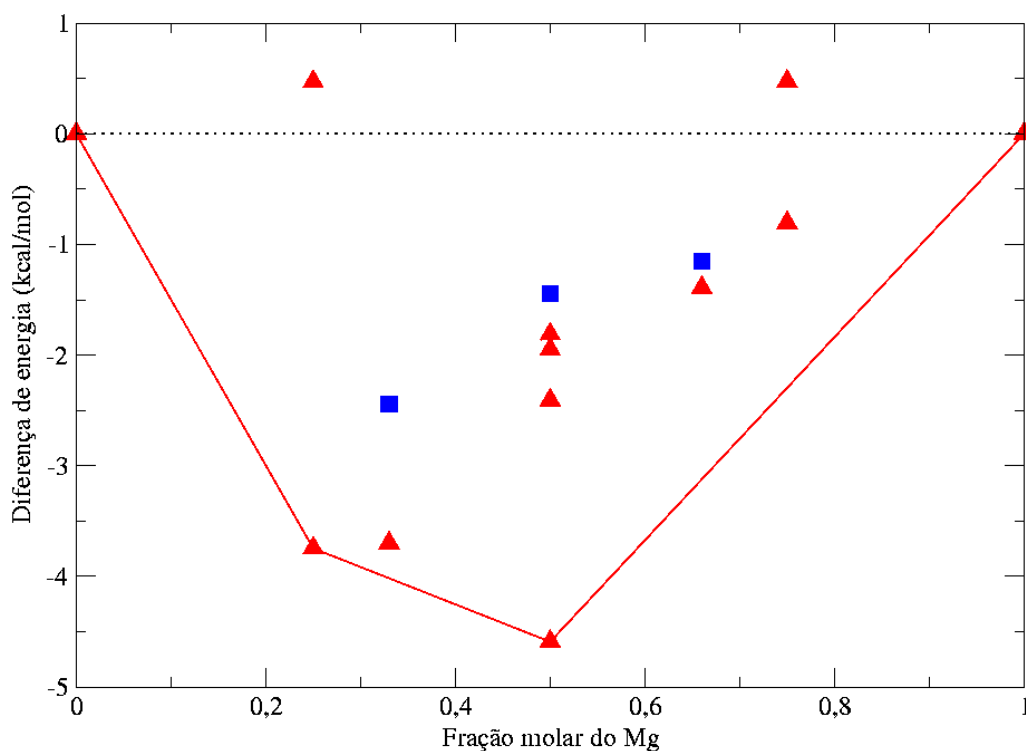


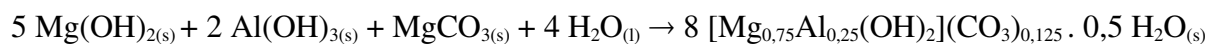
Figura 19 – Energia de formação dos compostos $Mg_xCu_{1-x}(OH)_2$

A Figura 19 mostra que diferente do que acontece no sistema $Mg_xZn_{(1-x)}(OH)_2$, é prevista a formação de misturas do tipo interlamelar para compostos $Mg_xCu_{(1-x)}(OH)_2$. Além disso, devido a proximidade dos valores de ΔE_{mix} encontrados, é de se esperar que a ocorrência delas tenha aproximadamente a mesma probabilidade.

A menor energia de mistura é $-4,5\text{kcal/mol}$ que está abaixo de -2kcal/mol do termo TS_{conf} para $T=700\text{K}$ com $x=0,5$. Assim sendo, não é esperado que ocorra uma distribuição aleatória de Cu e Mg nos sítios catiônicos. Ao contrário, uma estrutura cristalina específica seria a favorecida, distinguindo-se mais uma vez do sistema contendo Zn. Todos estes dados levam a concluir que diferentes cátions proporcionam características peculiares aos compostos mistos.

Valores como os apresentados na Figura 19, da mistura Cu-Mg, não devem surpreender se levarmos em consideração que uma constatação similar foi observada em estudos com compostos tipo-hidrotalcita (Allada, 2006) no qual se tem demonstrado que a

variação de entalpia de formação de HDLs a partir de seus hidróxidos simples, carbonatos e água como a obtida na reação:



apresentam ΔH com valores no intervalo de 1,2 a 4,8 kcal/mol. Em vista dos baixos valores de entalpia há dificuldades experimentais em se realizar as medições, sendo interessante que se tenham modelos teóricos capazes de ajudar nestas predições.

3.10 - Hidróxido misto $\text{Mg}_x\text{Ca}_{(1-x)}(\text{OH})_2$

De maneira análoga aos demais sistemas, foi construída a Figura 20. Nesta, nenhuma previsão de formação de compostos mistos é verificada. Este fato concorda com a literatura, visto que, é grande a diferença entre os raios iônicos dos cátions envolvidos (Vaccari, 1998).

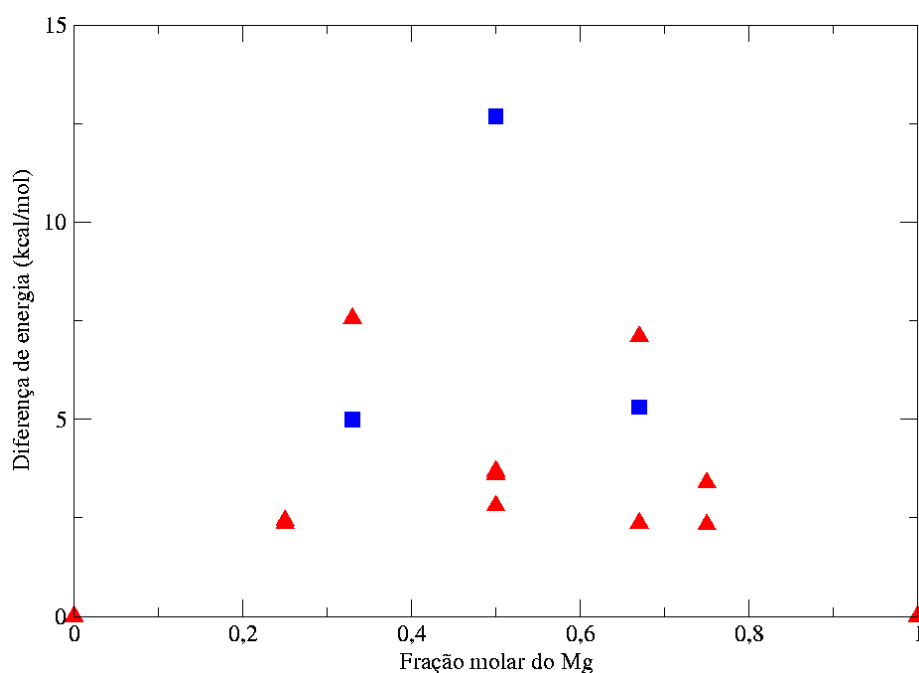


Figura 20- Energia de formação dos compostos $\text{Mg}_x\text{Ca}_{1-x}(\text{OH})_2$

É de se destacar também que, dentre os ΔE_{mix} calculados os de mistura interlamelar, são os que apresentaram maiores valores. Esta observação pode ser associada a diferença do parâmetro “ a ” de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e $\text{Ca}(\text{OH})_2$. A discrepância chega a 15%, como mostra a Tabela VI, de modo que um ajuste das lamelas de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ em um valor intermediário de “ a ” leva a um aumento considerável da energia.

É esperado que o pior ajuste entre parâmetros de rede “ a ” aconteça para lamelas puras de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ se misturando com lamelas puras de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na proporção 1:1. Justamente para a célula C11, que representa essa situação, aconteceu o maior valor para ΔE_{mix} . Esse valor de 13kcal/mol se destaca nitidamente na Figura 20. Nas proporções 1:2 e 2:1 o parâmetro “ a ” médio já se aproxima mais de uma das originais e isso permite a diminuição da energia. Estas mistura intralamelares mostraram uma energia de formação de cerca de 3-4kcal/mol e apenas temperaturas muito elevadas poderiam levar a valores de ΔG negativos pela diminuição do termo $T\Delta S_{\text{conf}}$. As exceções são as misturas das células 2x2x1, com proporções 1:3 e 3:1 que possuem energia bastante elevadas em torno de 7,5kcal/mol. Como indicado pela experiência, não há hidróxidos lamelares contendo Mg e Ca.

3.11- Análise dos parâmetros geométricos das estruturas de menor energia

É interessante averiguar quais as transformações dos hidróxidos mistos mais estáveis com relação aos seus respectivos hidróxidos puros, como apresentado na Tabela XII.

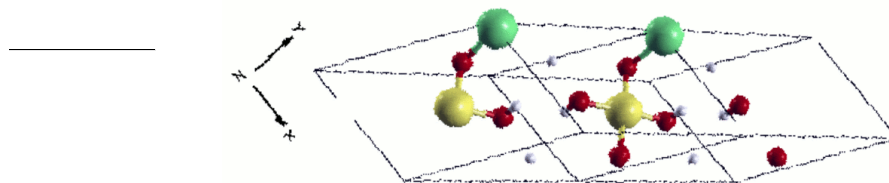
Nos compostos tipo-brucita cada cátion é hexacoordenado por grupos hidroxilas verticais, assim, na Tabela XII é indicado dentro do parênteses qual núcleo atômico foi considerado nas medidas. Verifica-se que a diferença entre a maior e menor distância para o composto $\text{Mg}_{1/2}\text{Zn}_{1/2}(\text{OH})_2$ (célula C14) é 0,09Å. A mesma análise para o $\text{Mg}_{1/2}\text{Cu}_{1/2}(\text{OH})_2$ (célula C3) resulta em um diferença de 0,87Å e para o $\text{Mg}_{3/4}\text{Ca}_{1/4}(\text{OH})_2$ (célula C6) tem-se

0,30Å. Era esperado que o desvio mais acentuado fosse encontrado para a mistura Mg-Ca, visto a diferença entre os raios iônicos dos metais envolvidos, no entanto, a maior diferença está no $\text{Mg}_{1/2}\text{Cu}_{1/2}(\text{OH})_2$.

Tabela XII: Distâncias Mg-O e M-O (M= Zn, Cu ou Ca) para o hidróxido misto mais estável

	$\text{Mg}_{1/2}\text{Zn}_{1/2}(\text{OH})_2$	$\text{Mg}_{1/2}\text{Cu}_{1/2}(\text{OH})_2$	$\text{Mg}_{3/4}\text{Ca}_{1/4}(\text{OH})_2$
d Mg-O	2,09 (2x)	2,07 (2x)	2,08 (2x)
	2,10 (2x)	2,09 (2x)	2,14 (4x)
	2,13 (2x)	2,11 (2x)	
d M-O	2,14 (2x)	1,96 (2x)	2,35 (2x)
	2,16 (2x)	2,04 (2x)	2,36 (2x)
	2,18 (2x)	2,94 (2x)	2,39 (2x)

Deve-se lembrar que embora nos compostos tipo-brucita os cátions sejam octaédricos, eles podem sofrer distorções no estado sólido em função do empacotamento. Esta ocorrência alia-se nos hidróxidos mistos Mg-Cu, ao princípio Jahn-Teller que afirma: “ qualquer molécula não linear, em um estado eletrônico degenerado, sofrerá distorções para remover a degenerescência e diminuir a energia do sistema”. Desta forma, já poderia ser previsto que um alongamento ou uma compressão da ligação será mais acentuado que no sistema Mg-Zn. Assim, seria possível obter um grupo D_{4h} (geometria quadrático plana) na estrutura local do CuO_6 , como mostrado na Figura 21. Essa distorção é provocada pela diferente densidade eletrônica anti-ligante nos eixos z e (x,y) em cada Cu^{2+} , que contem um elétron desemparelhado.

Figura 21- Distorção octaédrica do $Mg_{1/2}Cu_{1/2}(OH)_2$

Na literatura, compostos tipo-hidrotalcita contendo cobre apresentam um sítio octaédrico distorcido, como é verificado no artigo de Köckerling (Köckerling, 1997) com experimento de EXAFS. Esta observação ajuda a entender a estratégia de obtenção de hidrotalcitas contendo cobre, descrita nos trabalhos de Vaccari (Vaccari, 1998) e Khan (Khan, 2002), que sugere a síntese através de compostos ternários como $Cu^{2+}/Mg^{2+}/Al^{3+}$ e razão Cu^{2+}/Mg^{2+} menor que 1. Seguindo este procedimento a distorção do octaédrico será menor, pois, como mostrou Atanasov (Atanasov, 1994) a distorção depende da concentração de cobre. Esta observação concorda com os cálculos, uma vez que a distorção do CuO_6 é local, e em grande concentração pode se estender no sentido de deformar toda a estrutura lamelar, levando a precipitação de outros compostos de Cu^{2+} .

4- Conclusão

O objetivo deste trabalho foi investigar as propriedades associadas aos hidróxidos lamelares tipo-brucita utilizando cálculos *ab initio*, baseados na Teoria do Funcional da Densidade.

Inicialmente, foram feitos testes que resultaram no uso da energia de corte de 50 Hartree, aproximação GGA para o potencial de correlação e troca com amostragem no espaço recíproco de 5x5x5. Para hidróxidos contendo Cu^{2+} , foi necessário a inclusão da polarização de spin nos cálculos. A metodologia foi utilizada para obter a energia total, estrutura de bandas, geometria de equilíbrio, frequências vibracionais no infravermelho e no Raman e energia de interação interlamelar dos compostos tipo-brucita.

A simulação da espectroscopia vibracional conseguiu reproduzir satisfatoriamente os modos de vibração do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e do $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Este resultado indicou que seria possível utilizar a simulação na atribuição dos modos de vibração de estruturas complexas como os HDLs, uma vez que a interpretação do seu estudo espectroscópico é baseado na estrutura da brucita. Foi possível confirmar a fraca interação interlamelar, estimado-a em aproximadamente 2kcal/mol. Essa energia pode ser considerada baixa e facilmente atingida por vias térmicas. O método mostrou-se, então, adequado para reproduzir diversas propriedades dos compostos lamelares, tornando-o confiável para o estudo das propriedades dos hidróxidos mistos.

Antes de calcular a energia de mistura, ΔE_{mix} , dos compostos mistos, testou-se a capacidade do método em reproduzir a energia de formação da brucita. O cálculo apresentou excelente concordância com o valor experimental. Neste estudo, a variação de entropia e a variação de energia de ponto zero foram consideradas aproximadamente nulas. Dispondo das mesmas aproximações, verificou-se que há previsão de compostos tipo-brucita do tipo Zn-Mg e Cu-Mg. As razões preferenciais Zn/Mg, e Cu/Mg foram 1:1. Não há previsão de formação de compostos Ca-Mg.

Os hidróxidos mistos Zn-Mg apresentaram sempre valores de ΔE_{mix} menor que $\pm 0,75 \text{ kcal/mol}$, mostrando uma tendência de ter uma desordem em sua estrutura, mesmo sendo preparados em temperatura ambiente. Os valores de ΔE_{mix} , em várias das configurações, considerada uma única temperatura, indicam uma estrutura com ocupação desordenada nos sítios catiônicos.

Diferente do que acontece no sistema $\text{Mg}_x\text{Zn}_{(1-x)}(\text{OH})_2$, é prevista a formação de misturas do tipo interlamelar para compostos $\text{Mg}_x\text{Cu}_{(1-x)}(\text{OH})_2$. A menor energia de mistura é $-4,5 \text{ kcal/mol}$ que está abaixo de -2 kcal/mol do termo TS_{conf} para $T = 700 \text{ K}$ com $x = 0,5$. Assim sendo, não é esperado que ocorra uma distribuição aleatória de Cu e Mg nos sítios catiônicos. Ao contrário, uma estrutura cristalina específica seria a favorecida, distinguindo-se mais uma vez do sistema contendo Zn.

Nos compostos mistos Cu-Mg são observadas distorções na estrutura local do CuO_6 . Este fato também é verificado por Kockerling (Kockerling, 1997) no experimento de EXAFS. Os resultados permitem o entendimento do motivo pelo qual os compostos tipo-hidrotalcita só são sintetizados com razão $\text{Cu}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ menor que 1. Atanasov (Atanasov, 1994) mostrou que a distorção depende da concentração de cobre. Os cálculos aqui mostrados concordam com esta observação, uma vez que a distorção do CuO_6 é local, e em grande concentração pode se estender no sentido de deformar toda a estrutura lamelar, levando a precipitação de outros compostos de Cu^{2+} .

Conclui-se deste trabalho, que diferentes cátions proporcionam características peculiares aos compostos mistos, podendo ser esperado misturas intralamelares ou interlamelares, dependendo dos elementos que constituem o hidróxido. E ainda, a dependência em tal composição e estrutura precisa ser analisada para cada combinação de cátion. Não há uma regra genérica. Mas, certamente, o resultado mais relevante se encontra no fato do modelo construído para estudar as propriedades lamelares ser preditivo e consistente com as observações experimentais.

5- Referências

Allada, R. K.; Peltier, E.; Navrotsky, A.; Casey, W. H.; Johnson, C. A.; Berberco, H. T. and Sparks, D. L.; Calorimetric determination of the enthalpies of formation of hydrotalcite-like solids and their use in the geochemical modeling of metals in natural waters. *Clays and Clay Minerals*, **54-4** (2006) 409.

Ashcroft, N. W.; Mremin, I. and David, N.; Solid state physics. Ed. Saunders College, Orlando, Florida (1976).

Atanasov, M.; Zotov, N.; Friebel, C.; Petrov, K. and Reinen, D.; Jahn-Teller distortions and cation distribution in Cu(II)-Me(II) [Me= Mg, Co] hydroxide nitrate solid solutions. A spectroscopic and structural study. *J. Solid State Chem.* **108** (1994) 37.

Baerends, E. J. and Gritsenko, O. V.; A quantum chemical view of Density Functional Theory. *J. Phys. Chem. A* **101** (1997) 5383.

Baranek, Ph; Lichanot, A; Orlando, R. and Dovesi, R.; Structural and vibrational properties of solid Mg(OH)₂ and Ca(OH)₂ - performances of various hamiltonians. *Chem. Phys. Let.* **340** (2001) 362.

Brindley, G. W. Lattice parameters and composition limits of mixed Mg, Al hydroxy structures. *Miner. Magaz. - Short Communications-* **43** (1980) 1047.

Capelle, K.; A Bird's-eye view of Density-Functional Theory. From <http://arXiv.org/archive/cond-mat>

Carja, G.; Nakamura, R.; Aida, T.; Niyama, H. Textural properties of layered double hydroxides: effect of magnesium substitution by copper or iron. *Micropor. Mesopor. Mater.* **47** (2001) 275.

Chen, H.; Krasowski, M. and Fitzgerald, G.; Density functional pseudopotential studies of molecular geometries vibrations, and binding energies. *J. Chem. Phys.* **98-11** (1993) 8710.

Corma, A.; Palomares, A. E.; Rey, F.; Márquez, F. Simultaneous catalytic removal of SO₂ and NO_x with hydrotalcite derived mixed oxides containing copper, and their possibilities to be used in FCC units. *J. Catalysis*, **170** (1997) 140.

Crepaldi, E. L.; Valim, J.B. Hidróxidos Duplos Lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. *Química Nova* **21-3** (1998) 300.

Custodio, R. and Morgon, N. M.; Density Functions Theory. *Química Nova*, **18 -1** (1995) 44.

D'Arco, P.; Causà, M.; Roetti, C; Silvi, B. Periodic Hartree-Fock study of a weakly bonded layer structure: Brucite Mg(OH)₂. *Phys. Rev. B* **47** (1993) 3522.

Dovesi, R.; Orlando, R.; Lichanot, A; Baranek, Ph. Structural and vibrational properties of solid Mg(OH)₂ and Ca(OH)₂ - performances of various hamiltonians. *Chem. Phys. Let.* **340** (2001) 362.

Duan, X. and Li, F. Applications of layered double hydroxides. *Struct. Bond* **119** (2006) 193.

Fazio, A. and Wetari, K. Introdução à teoria de grupos. Ed. UFSM, Santa Maria, RS (1998).

Fuchs, M. and Scheffler, M.; Ab initio pseudopotentials for electronic calculations of poly-atomic systems using density-functional theory. *Comp. Phys. Comm.* **119-1** (1999) 67.

Gonze, X.; Beuken, J. M.; Caracas, R.; Detraux, F.; Fuchs, M.; Rignanese, G. M.; Sindic, L.; Verstraete, M.; Zerah, G.; Jollet, F.; Torrent, M.; Roy, A.; Mikami, M.; Ghosez, Ph.; Raty, J. Y.; Allan, D. C. First-principles computation of material properties: the ABINIT software project. *Comput Mater. Sci.* **25**, 478 (2002).

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

Intissar, M.; Jumas, J.C.; Besse, J. P. and Leroux, F. Reinvestigation of the layered double hydroxide containing tetravalent cations: unambiguous response provided by XAS and Mossbauer spectroscopies. *Chem. Mater.* **15** (2003) 4625.

Jones, R. O. and Gunnarsson, O.; The density functional formalism, its applications and prospects. *Rev. Mod. Phys.* **61-3** (1989) 689.

Khan, A. I.; O'Hare, Dermot. Intercalation chemistry of layered double hydroxides: recent developments and applications. *J. Matter. Chem.* **12** (2002) 3191.

Khon, W.; Nobel Lecture: Electronic structure of matter-wave functions and density functionals. *Rev. Mod. Phys.* **71-5** (1999) 1253.

Kleinman, L. and Bylander, D. M. Efficacious form for model pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.* **48-20** (1982) 1425.

Kockerling, M.; Geismar, G.; Henkel, G.; Nolting, H. F.; X-ray absorption spectroscopic studies on copper-containing hydrotalcite. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **93-3** (1997), 481.

Mascolo, G. and Mariano, O.; A new synthesis and characterization of magnesium-aluminium hydroxides. *Miner. Magaz.* **43** (1980) 619.

Miyata, S. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds. *Clays and Clay Minerals.* 31-4 (1983) 305.

Monkhorst, H. J., and J. D. Pack, Special Points for Brillouin-Zone Integrations, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).

Pascale, F.; Tosoni, S.; Zicovich-Wilson, C.; Ugliengo, P.; Orlando, R. and Dovesi, R. Vibrational spectrum of brucite, Mg(OH)₂: a periodic ab initio quantum mechanical calculation including OH anharmonicity. *Chem. Phys.* **396** (2004) 308.

Parthasarathi, B.; Rajamathi, M. Hegde, M. S. and Kamath, P. V. Thermal behaviour of hydroxides, hydrosalts and hydrotalcites. *Bull. Mater. Sci.* **23-2** (2000) 141.

Pausch, I.; Lohse, H. H.; Schurmann K. and Almann R. Syntheses of disordered and Al-rich hydrotalcite-like compounds. *Clay and Clay Minerals*, **34-5** (1986) 507.

Payne, M. C.; Teter, M. P.; Allan, D. C.; Arias, T. A. and Joannopoulos, J. D.; Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculation: molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.* **64-4** (1992) 1045.

Perdew, J. P. and Zunger, A.; Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electrons systems. *Phys. Rev. B*, **23-10** (1981) 5048.

Perdew, J. P.; Burke, K. and Ernzerhof, M.; Generalize gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, **77-18** (1996) 3865.

Phillips, J. C. and Kleinman, L.; New method for calculating wave functions in crystals and molecules. *Phys. Rev.* **116-2** (1959) 287.

Rives, V.; Ulibarri, M.A.; Layered Double Hydroxides (LDH) intercalated with metal coordination compounds. *Coord. Chem. Rev.* **181** (1999) 61.

Sahni, V.; Physical interpretation of density-functional theory and of its representation of the Hartree-Fock and Hartree theories. *Phys. Rev. A* **55-3** (1997) 1846.

Sala, O. *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*. Ed. UNESP. São Paulo, (1995).

Thomas, G. S.; Radha, A.V.; Kamath, P. V.; Kannan S.; Thermally Induced Polytype Transformations among the Layered Double Hydroxides (LDHs) do Mg and Zn with Al *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 12365.

Troullier, N.; Martins, J. L. Efficient Pseudopotentials For Plane-wave Calculations *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).

Vaccari A. Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays. *Catal. Today* **41** (1998) 53.

Vaccari, A. Clays and catalysis: a promising future. *Appl. Clay Sci.* **14** (1999) 161.

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

Velu, S.; Sabde, D. P.; Shah, N.; and Sivasanker, S. New hydrotalcite-like anionic clays containing Zr^{4+} in teh layers: synthesis and phycochemical properties. *Chem. Mater.* **10** (1998) 3458.

Winkler, B.; Milman, V. and Payne, M. C. Ab initio total energy studies of minerals using density functional theory and the local density approximation. *Mineral. Magaz.* **59** (1995) 589.

Apêndice I

1- Célula ortorrômbica

$$a = 3,224 \text{ \AA}$$

$$b = 4,773 \text{ \AA}$$

$$c = 5,585 \text{ \AA}$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90.0^\circ$$

xred 0,500 1,000 0,500 Mg

0,500 0,784 0,167 O

0,500 0,585 0,167 H

1,000 0,215 0,333 O

1,000 0,415 0,333 H

1,000 1,000 1,000 Me

1,000 0,784 0,667 O

1,000 0,585 0,667 H

0,500 0,215 0,833 O

0,500 0,415 0,833 H

onde xred são as coordenada reduzidas dos átomos e Me = Ca, Cu ou Zn.

2- Célula triclinica

$$a = b = c = 5,760 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 147,5^\circ$$

$$\beta = 122,0^\circ$$

$$\gamma = 68,1^\circ$$

xred 0,500 0,500 1,000 Mg

0,941 0,608 0,333 O

0,041 0,707 0,333 H

0,559 0,892 0,667 O

0,459 0,792 0,667 H

1,000 1,000 1,000 Me

0,441 0,108 0,333 O

0,541 0,207 0,333 H

0,059 0,392 0,667 O

0,959 0,292 0,667 H

onde xred são as coordenada reduzidas dos átomos e Me = Ca, Cu ou Zn.