

# Simulações Computacionais de Interfaces Eletroquímicas

Daniel Oliveira\* and Luana Sucupira Pedroza†

Centro de Ciências Naturais e Humanas (CCNH)

Universidade Federal do ABC (UFABC)

(Dated: 2 de julho de 2021)

A obtenção de energia limpa é um dos principais desafios tecnológicos da atualidade, onde diversas fontes de energia estão sendo estudadas e desenvolvidas como alternativa às fontes baseadas em combustíveis fósseis. A busca pelo desenvolvimento sustentável tem aberto cada vez mais espaço para fontes renováveis e limpas de energia, das mais variadas formas de obtenção: eólica, solar, biocombustíveis, hidrogênio, entre outros. O hidrogênio obtido da água via eletrólise é uma importante fonte de energia, e pode abastecer dispositivos conhecidos como células combustíveis, que conseguem converter energia química em energia elétrica. Tanto a obtenção de hidrogênio, quanto as reações nas células combustíveis, são de natureza eletroquímica, e estudar o comportamento atômico dessas reações em interfaces heterogêneas é a chave para o avanço no desenvolvimento de dispositivos mais eficientes. Para descrever uma interface metal/água, simulando uma interação entre eletrodo e eletrólito, e avaliar as interações metal/água e água/água, utilizou-se a Teoria do Funcional da Densidade, com diferentes bases e funcionais, verificando o comportamento da molécula de água na superfície em diferentes conformações, a energia de adsorção envolvida no processo, e a influência das interações do tipo van der Waals nesse sistema. Outra etapa importante encontrada em reações de eletrólise é a dissociação da molécula de água nos íons  $H^+$  e  $OH^-$ , para avaliar essa reação, e a barreira de energia envolvida no processo, utilizou-se a metodologia *Nudged Elastic Band*.

**Palavras-chave:** DFT, Interfaces Heterogêneas, Eletroquímica

## I. INTRODUÇÃO

A obtenção de energia limpa e de fontes renováveis é um dos principais problemas tecnológicos da atualidade, visto que a produção de energia ainda é predominantemente obtida via combustíveis fósseis, que além de possuírem reservas limitadas, tem impactos negativos significativos na natureza pela emissão de gases poluentes. Com a crescente demanda de energia, o aumento da emissão de poluentes e da degradação do meio ambiente, a procura por fontes renováveis de energia se faz cada vez mais necessária. Tecnologias como turbinas eólicas, células fotovoltaicas, biocombustíveis, hidrogênio, entre outras estão sendo estudadas e aprimoradas. O hidrogênio obtido da água tem se apresentado como uma alternativa promissora para geração de energia, e pode ser utilizado em dispositivos conhecidos como células combustíveis, que convertem a energia química do combustível em energia elétrica, gerando apenas água como resíduo.

Os principais problemas envolvendo a utilização do hidrogênio como combustível são o alto custo econômico do processo, a produção em larga escala e os problemas de armazenamento [1]. Estudos ainda são necessários para desenvolver dispositivos mais eficientes e com menor custo.

Tanto a eletrólise da água, quanto as reações encontradas em uma célula combustível são de natureza eletroquímica, e de um ponto de vista macroscópico são bem

conhecidas e suas propriedades podem ser medidas em laboratório de formas cada vez mais precisas. Porém para o desenvolvimento de dispositivos eletroquímicos mais eficientes essas reações precisam ser analisadas atômica e molecularmente, avaliando as possíveis transferências de carga encontradas na reação, e estudando as propriedades das reações de hidrogênio e oxigênio envolvidas no processo.

Um sistema eletroquímico ideal para obtenção de energia renovável seria utilizar o  $H_2$  produzido *in situ* a partir da energia solar na célula combustível. O  $H_2$  então abasteceria a célula combustível junto ao oxigênio do ar, e transformaria sua energia química em eletricidade, calor e água, sendo esse sistema uma fonte “limpa” e renovável de energia.

Em uma eletrólise ácido-base, encontramos duas semi-reações, a reação de evolução do hidrogênio (HER  $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ ) acontecendo no cátodo, e a reação de evolução oxigênio (OER  $H_2O \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^-$ ) acontecendo no ânodo. Já em uma célula combustível, encontramos as mesmas reações no sentido inverso, reação de oxidação do hidrogênio (HOR  $H_2 \rightarrow H^+ + 2e^-$ ) ocorrendo no ânodo e a reação de redução do oxigênio (ORR  $\frac{1}{2}O + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ ) ocorrendo no cátodo.

As reações HER e HOR tem uma elevada velocidade de reação e as dificuldades de implementações desse sistema estão relacionadas a perda de eficiência encontrada na OER e ORR. Essa perda está relacionada a uma série de fatores, como perda de massa, resistência ôhmica e limitações cinéticas [2].

Os mecanismos de evolução de hidrogênio podem ser descritos pelos mecanismos de Tafel-Volmer e Heyrovsky-Volmer [3], que envolvem a redução do próton com elétrons do eletrodo. Já as reações OER e ORR envolvem mecanismos mais complexos, e são necessários mais

\* oliveira.daniel@aluno.ufabc.edu.br

† l.pedroza@ufabc.edu.br

passos para descrevê-los. O desenvolvimento de melhores células combustíveis está diretamente relacionado nas melhorias dos eletrodos onde essas reações ocorrem, ou no desenvolvimento de novos materiais para esses eletrodos.

As simulações computacionais são ferramentas essenciais para compreender como ocorrem a formação e dissociação de ligações químicas e transferências de carga envolvidas na interface sólido/líquido, que simula uma interface eletrodo(metal) e eletrólito (constituído em maior parte de água). Precisamos de uma boa descrição da estrutura eletrônica dos átomos dessa superfície, e pelas limitações dos métodos clássicos o ideal é descrever via mecânica quântica e para isso a teoria do funcional da densidade (DFT) fornece uma boa descrição do problema.

Utilizando a DFT podemos analisar a estrutura eletrônica do metal, a diferença no comportamento ao se adicionar moléculas de água e as propriedades geométricas do sistema.

Nesse trabalho estudaremos o comportamento de uma molécula de água em uma superfície de ouro e como diferentes conformações da molécula impactam na energia de adsorção utilizando diferentes potenciais de troca e correlação e avaliando os efeitos das interações de van der Waals no sistema. Aplicaremos também a metodologia *Nudged Elastic Band* para estudar a dissociação dessa molécula de água na superfície nos íons  $H^+$  e  $OH^-$ , e como diferentes tamanhos do bulk e diferentes potenciais de troca e correlação influenciam na barreira de energia desse processo.

## II. METODOLOGIA

### A. Teoria do Funcional da Densidade

A teoria do funcional da densidade (DFT)[4, 5] é uma teoria *ab initio* que resolve a equação de Schrödinger independente do tempo utilizando a densidade eletrônica  $\rho(r)$  do sistema ao invés da função de onda, transformando um problema de  $3N$  variáveis em um problema de apenas 3 variáveis. Atualmente, a DFT é uma das técnicas de solução da estrutura eletrônica mais utilizada, fornecendo bons resultados para os mais diversos tipos de sistemas.

O objetivo central dos métodos de resolução de estrutura eletrônica é calcular a equação de Schrödinger, e para a maior parte dos casos, podemos utilizar a equação em sua forma independente do tempo:

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

Onde o hamiltoniano  $\hat{H}$  é definido como:

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ee} \quad (2)$$

O primeiro termo é a energia cinética do núcleo, o segundo termo a energia cinética do elétron, o terceiro

a interação núcleo- elétron, o quarto a energia de repulsão núcleo-núcleo e o quinto termo, a repulsão elétron-elétron.

Uma primeira aproximação que podemos fazer nesse sistema é a de Born-Oppenheimer, que se baseia na diferença de massa entre os prótons e os elétrons. Dessa forma podemos considerar as posições nucleares fixas em relação aos movimentos dos elétrons, portanto separamos nossa equação em uma parte nuclear ( $\phi$ ) e outra eletrônica ( $\psi$ ).

$$\Psi(\bar{r}, \bar{R}) = \psi(\bar{r}; \bar{R})\phi(\bar{R}) \quad (3)$$

Sendo assim,  $T_n = 0$  e  $V_{nn} = \text{constante}$ .

A DFT se baseia em utilizar a densidade eletrônica do sistema para se obter a função de onda eletrônica. Os teoremas de Hohenberg e Kohn [4] nos provam que podemos resolver as equações da mecânica quântica via o funcional da densidade.

O primeiro teorema é a prova de existência. Ele mostra que é impossível duas funções de ondas distintas terem a mesma função densidade e energia fundamental, portanto a densidade do estado fundamental está univocamente relacionada a função de onda do estado fundamental. O segundo teorema é o do princípio variacional. Ele demonstra que a energia do estado fundamental  $E_0$  está associada a densidade do estado fundamental  $\rho_0$  e qualquer função densidade  $\rho' \neq \rho_0$  tem sempre uma energia maior que a energia do estado fundamental, dessa forma o estado fundamental pode ser encontrado por minimização da energia.

#### 1. Equações de Kohn-Sham

Os teoremas de Hohenberg e Kohn nos mostram que podemos resolver a equação de Schrödinger utilizando um funcional da densidade, porém não nos diz como realizar essa alteração efetivamente. A solução que é utilizada até os dias de hoje foi apresentada nos trabalhos de Kohn-Sham[5].

O problema agora é minimizar a energia de um dado sistema em relação a densidade. Porém, não sabemos escrever o termo de energia cinética em função da densidade, e nesse modelo, separamos a energia cinética  $T[\rho]$  em uma parcela de partículas não interagentes  $T_s[\rho]$ , e um termo para representar a diferença de energia entre a energia cinética real e a não-interagente  $T_c[\rho]$ . Dessa forma podemos representar a parte não interagente como função dos orbitais atômicos, e utilizamos aproximações para a parcela que não sabemos descrever.

A segunda consideração é em relação ao termo do potencial de repulsão elétron-elétron  $V_{ee}$ , onde também separamos em dois termos. Um dos termos considera as interações do tipo coulomb entre os elétrons  $V_H$  e um segundo termo da parcelas que não sabemos descrever o funcional,  $V_x$  (potencial de troca), que está relacionado a alteração de energia devido aos efeitos de correlação entre spins.

Unindo os termos que não sabemos descrever,  $T_c$  e  $V_x$ , definimos o potencial de troca e correlação  $V_{xc}$ . Khon-Sham definiram o potencial efetivo atuando em um sistema não interagente, mas com a mesma densidade de um sistema interagente como:

$$V_{eff}(r) = V(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \quad (4)$$

Utilizando esse potencial efetivo construímos a equação de Schrödinger

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}\right)\psi_i(r) = \epsilon_i\psi_i(r) \quad (5)$$

Sendo a soma dos autovetores a densidade de carga do sistema original,

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^n |\psi_i|^2 \quad (6)$$

As equações de 4 a 6 são conhecidas como as equações de Khon-Sham, e são resolvidas a partir de um método auto-consistente, onde a partir de uma função densidade tentativa, montamos o potencial efetivo, solucionamos a equação de autovalor e autovetor, e construímos a nova função densidade. Comparando-se a densidade inicial e a obtida no final do processo, se obtivermos uma diferença menor que um dado critério de convergência, encontramos a densidade do estado fundamental do nosso sistema, caso contrário, repetimos o processo novamente.

## 2. Aproximações para o Funcional $E_{xc}$

A DFT é exata, em princípio, porém não sabemos descrever o funcional de troca e correlação, e portanto é necessário realizar aproximações para esse termo. Há duas estratégias para obtenção do funcional, a primeira é aproximando por parâmetros experimentais. Essa metodologia fornece bons resultados apenas para os sistemas de origem dos parâmetros experimentais, ou situações próximas e ele, e possui baixa transferibilidade. Já a segunda metodologia é via aproximações de primeiros princípios, e é validada por resultados com experimentos reais e simulações mais acuradas.

A aproximação não empírica mais conhecida para o termo de correlação e troca é a aproximação da densidade local (LDA)[6]. A LDA leva em conta a densidade local do sistema, e considera que a energia para o potencial de troca e correlação ( $E_{xc}$  é o mesmo que de um gás de elétrons homogêneo), e é uma boa aproximação para sistemas onde essa densidade é uniforme, como em sólidos:

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho(r)e_{xc}[\rho(r)]dr \quad (7)$$

Já no caso da aproximação de gradiente generalizado (GGA)[7], além da densidade no ponto  $r$ , também considera o gradiente de densidade nesse ponto, com ótimos

resultados para moléculas, ficando a equação da seguinte forma:

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int e_{xc}[\rho(r)\nabla\rho(r)]dr \quad (8)$$

Diferentemente da LDA, que tem sua forma bem definida, a GGA possui diversas propostas para sua aproximação, que podem ser obtidas parametrizando-se resultados experimentais ou por considerações *ab initio*.

Nesse trabalho utilizamos dois potenciais da família GGA, o PBE e o BH, onde o BH leva em consideração aproximações para os termos de van der Walls.

## 3. Bases

Para resolver as equações de Khon-Sham, precisamos encontrar os autovetores, orbitais  $\psi_i(r)$ , e assim encontrar os autovalores  $\epsilon_i$ . Para isso, expressamos os autovetores em termos de funções conhecidas, um conjunto de bases. Podemos expandir os orbitais por diferentes abordagens, como por exemplo ondas planas ou combinação linear de orbitais atômicos (CLOA).

Cada metodologia para expandir os orbitais moleculares possui uma certa vantagem e desvantagem em relação as outras. O software Siesta [8] utiliza combinações lineares de orbitais atômicos por meio de funções de base numéricas localizadas, onde precisamos controlar três parâmetros principais, o número de orbitais por átomo, o raio de corte para cada orbital e o formato da parte radial.

A base conhecida como base mínima, possui apenas uma função radial (single- $\zeta$ ) para cada momento angular dos elétrons de valência do átomo isolado. Ela não fornece resultados muito acurados, mas é bastante utilizada para cálculos rápidos e análises qualitativas.

Para aumentar a eficácia das bases, aumentamos o número de funções radiais, obtendo duplo- $\zeta$  ou triplo- $\zeta$  e podemos também adicionar efeitos de polarização nos orbitais, aplicando orbitais com diferentes simetrias. Para cada aprimoramento realizado na base, mais completa e complexa ela se torna, porém o custo computacional para os cálculos também aumenta, portanto é necessário um controle do tamanho da base para acurácia desejada.

## B. Nudged Elastic Band

*Nudged Elastic Band* (NEB)[9–11] é um dos métodos mais utilizados para se encontrar o tamanho da barreira de energia e o caminho de uma reação química.

Fornecendo dois pontos de mínimo conhecidos, o método realiza uma interpolação desses pontos e busca, através de um método de minimização, um caminho de menor energia, sendo esse muito importante para estudo e compreensão de sistemas dos mais diversos tipos, como reações químicas, alterações da conformação

de uma molécula, efeitos de difusão, adsorção, entre outros.

O caminho de menor energia (MEP) é encontrado gerando um número de imagens do sistema entre os estados iniciais e finais, esse número varia muito de sistema para sistema. Deve-se ter cuidado para não colocar um número baixo de imagens, e não ser possível uma boa interpolação do caminho, e em alguns casos não é interessante ter um número grande de imagens, pois pode-se gerar alguns pontos fora do caminho, diminuindo a acurácia do método e dificultando a convergência do cálculo.

Para um dado caminho, podemos classificá-lo como MEP quando toda força agindo nos átomos de um certo ponto é paralela ao caminho. Essa condição deve ser analisada em todos os pontos da trajetória. As forças e energias de cada ponto são obtidas via DFT e com um método de minimização da energia, para calcular as forças agindo nos pontos até se encontrar o MEP. A barreira de energia do sistema é o ponto de inflexão da superfície potencial, e para se encontrar essa barreira de ativação é necessário encontrar a tangente da força em cada ponto de cada passo da minimização até o cálculo atingir o critério de convergência.

O método NEB separa os pontos de mínimo inicial e mínimo final por um número  $N$  de imagens, monta-se então um vetor de tamanho  $N + 1$ ,  $[R_0, R_1, \dots, R_n]$ , onde  $R_0$  e  $R_n$  são os pontos de mínimo inicial e final, respectivamente, e calculados previamente. As  $N - 1$  imagens são geradas como uma cópia da imagem inicial  $R_0$ , e então são ajustadas por um algoritmo de interpolação que fornece uma sugestão do caminho inicial. Conforme a complexidade do sistema é interessante fornecer alguns pontos de transição manualmente para o sistema convergir de forma mais eficiente.

O método consiste na união das imagens por uma força elástica ( $F_i^e|_{\parallel}$ ), como se fosse uma “mola”, então quando o algoritmo movimenta uma das imagens, as que estão ligadas a elas também se movimentam em conjunto, e o objetivo é encontrar um equilíbrio da força real agindo no sistema e a força elástica.

Para cada imagem, obtemos as energias e forças com auxílio da DFT, esses dados então são utilizados para calcular a força total do sistema atuando em cada imagem, sendo essa a soma da força perpendicular e a força elástica paralela à tangente local.

A tangente local é estimada utilizando as imagens adjacentes  $R_{i+1}$  e  $R_{i-1}$ :

$$\vec{\tau}_i = \frac{R_{i+1} - R_{i-1}}{|R_{i+1} - R_{i-1}|} \quad (9)$$

A força total agindo nas imagens é:

$$F_i = F_i^e|_{\parallel} - \nabla E(R_i)|_{\perp} \quad (10)$$

onde a força perpendicular é definida como,

$$-\nabla E(R_i)|_{\perp} = \nabla E(R_i) - \nabla E(R_i) * \tau_i \quad (11)$$

sendo  $E$  é a energia do sistema e  $\tau$  a tangente local.

A força elástica é dada por:

$$F_i^e|_{\parallel} = k(|R_{i+1} - R_i| - |R_i - R_{i-1}|) * \tau * \tau \quad (12)$$

Sendo  $k$  a constante de mola para o sistema.

O método então move as imagens de acordo com o resultado da soma das forças e realiza os cálculos novamente, finalizando o processo quando o resultado dessa soma fornece o valor da constante de força igual para todas as imagens.

### III. RESULTADOS

#### A. Geometria

Utilizando o software Siesta[8] otimizamos a geometria da água em uma superfície de ouro por um método de minimização utilizando dois funcionais não-empíricos diferentes para descrição do potencial de troca e correção, PBE[12] e BH[13]. Os dois são da família GGA e o funcional BH leva em consideração os efeitos das interações do tipo van der Waals (vdW). O método de minimização utilizado foi o BFGS, que está descrito no apêndice B. Para descrição dos elétrons de caroço, utilizamos a abordagem de pseudopotenciais do tipo suave da forma de Troullier-Martins e os detalhes sobre os pseudopotenciais podem ser encontrados no apêndice A.

A primeira etapa foi a descrição tanto do Ouro, quanto da água isoladamente. Em ambos os casos foi utilizado um valor de 300 Ry para malha do sistema (relativo ao número de pontos onde serão realizados os cálculos). Para se obter esse valor, foi avaliado a eficiência do resultado na descrição das forças e energias do sistema e custo computacional envolvido.

Para o ouro, além da malha do sistema, avaliamos o efeito de três bases diferentes no parâmetro de rede, onde a principal diferença entre elas é o raio de corte, ou seja, o alcance que o Siesta considera para cada orbital. Os detalhes sobre as bases utilizadas estão no apêndice C.

Funcional	Base	Constante de Rede (Å)
PBE	B1	4.14
	B2	4.20
	B3	4.24
BH	B1	4.10
	B2	4.14
	B3	4.16
Experimental		4.07 [14]

Tabela I. Constante de rede do ouro.

Na tabela I apresentamos os valores encontrados para os parâmetros de rede do ouro tanto para os funcional PBE, quanto para o BH. Nela é possível analisar que os valores da base B1 e B2 estão de acordo com o encontrado por Liu[15] de 4.14 Å com funcional PBE e 4.11 Å utilizando correções de van der Walls (PBE+vdW) e os valores encontrados por Phatak *et al* [16] utilizando

o funcional PW91(GGA). A base B3 foi construída para descrever melhor os átomos de ouro da superfície, que de fato interagem com a água, com o objetivo de descrever melhor a região da interface, e já era esperado um parâmetro de rede mais elevado. Observou-se também que o funcional BH melhorou a descrição do parâmetro de rede em comparação ao funcional PBE com as mesmas bases em relação ao parâmetro experimental de 4.07 Å.

Já para água, variou-se o tamanho da célula unitária do sistema para encontrar a distância necessária para descrever a molécula sem os efeitos de interação com suas imagens devido às condições periódicas de contorno. A partir de 20 Å de distância entre as moléculas já é possível desconsiderar seus efeitos de interação.

Na tabela II encontramos as informações obtidas no cálculo da interface ouro/água com os funcionais PBE e BH, para as bases B1 e B2 respectivamente. Nela é possível observar que o ângulo  $\alpha$  está muito alto para ambos os funcionais, indicando que a molécula está em uma conformação “down”. A base B2 melhora ligeiramente esse ângulo, porém a molécula continua em uma conformação “down”. Pela literatura esperamos encontrar um valor baixo para  $\alpha$ , com a molécula em “flat” como o apresentado por Hodgson[17] e por Michaelides[18] de 13°. O ângulo interno da água( $\theta$ ) também ficou distante do apresentado na literatura de 105°[16, 18] e do valor experimental de 104,5°. Podemos observar também que as interações de van der Waals descritas pelo funcional BH não apresentam uma melhoria expressiva na descrição da geometria do sistema.

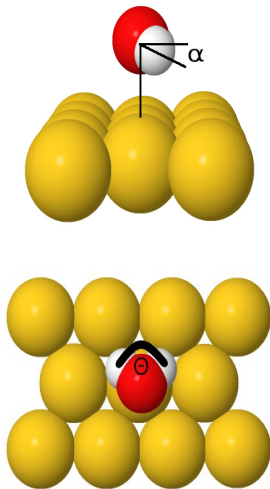


Figura 1. A: Ângulo entre molécula de água e a superfície ( $\alpha$ ). B: Ângulo interno da molécula de água ( $\theta$ ).

Já na tabela III é possível observar que a utilização de uma mistura de bases faz uma diferença significativa para descrição da conformação de mínimo. Utilizando a base B1 ou B2 para o bulk e a B3 nas duas camadas superiores(superfície) encontramos a molécula de água na con-

formação flat (dentro de uma variação de até 20°), sendo possível concluir que mesmo obtendo um parâmetro de rede maior para o metal, a base com raio de corte maior descreve melhor a interface.

Para avaliar as diferenças de energia entre as conformações de mínimo local da molécula, “flat”, “down” e “up” (hidrogênios orientados para cima), utilizamos como parâmetro a conta com a base B2 para os átomos do bulk, e a base B3 para os átomos da superfície, fixando as posições de todos os átomos de ouro. Os resultados estão apresentados na tabela IV, e podemos avaliar que a diferença de energia entre os mínimos é baixa, demonstrando que o sistema possui alguns mínimos locais, o que torna a descrição do sistema mais complexa para os métodos de minimização de energia.

## B. Nudged Elastic Band

Avaliamos a energia necessária para dissociar uma ligação OH da molécula de água na superfície, gerando um próton  $H^+$  e uma hidroxila  $OH^-$  por meio da abordagem NEB, como representado na figura 2.

No primeiro momento estudamos os pontos de mínimo, sendo a molécula de água em “flat” o estado inicial, e os íons dissociados o estado final e avaliamos como o tamanho da superfície de ouro e a quantidade de camadas do metal influenciam no resultado.

Na tabela V apresentamos os resultados encontrados utilizando uma superfície ortogonal formada por 16 átomos de ouro (4x4) e por uma superfície de 36 átomos de ouro (6x6), utilizando tanto o funcional PBE como o BH e variamos o número de camadas. Avaliou-se também os resultados obtidos através da metodologia *Basis Set Superposition Error*(BSSE)[19] devido o fato de trabalharmos com uma base finita para descrição dos átomos, que conforme se aproximam uns dos outros ocorre uma sobreposição das funções de base. Na tabela V é possível observar que o funcional PBE resulta em uma energia de adsorção de aproximadamente 0,11 eV para ambas as superfícies, próximo ao valor encontrado por Phatak *et al* de 0,14 eV [16]. A energia de adsorção é obtida pela equação  $E_{ads} = -(E_{(metal+agua)} - E_{(metal)} - E_{(agua)})$ . Na tabela também observamos que a metodologia BSSE forneceu resultados bem abaixo do esperado, possivelmente pela grande quantidade de funções de base do ouro para descrição da molécula de água.

Após estudar o sistema com a molécula adsorvida, avaliamos o sistema com a molécula de água dissociada, e para esse caso estamos interessados em buscar as posições de mínimo para os íons comparando com as conformações obtidas na literatura[16], onde a conformação obtida está apresentada no estado FS da figura 2.

Por fim avaliou-se a barreira de energia de dissociação da molécula de água utilizando a metodologia NEB para as superfícies 4x4 e 6x6. Para as superfícies 4x4 utilizamos 3 imagens intermediárias e para a superfície 6x6 utilizamos 9 imagens intermediárias e buscamos um critério

Base B1	Funcional	Au-O( $\text{\AA}$ )	O-H <sub>1</sub> ( $\text{\AA}$ )	O-H <sub>2</sub> ( $\text{\AA}$ )	$\Delta O_{xy}$ ( $\text{\AA}$ ) <sup>a</sup>	$\alpha$ ( $^\circ$ ) <sup>b</sup>	$\theta$ ( $^\circ$ ) <sup>c</sup>
Sistema totalmente relaxado	PBE	3.19	0.98	0.98	1.02	54	100.0
	BH	3.09	0.99	0.99	1.04	62	100.3
Vínculo <sup>d</sup> aplicado a todos os átomos de ouro	PBE	3.13	0.98	0.98	1.33	62	100.0
	BH	3.09	0.99	0.99	1.28	57	100.2
Vínculo aplicado as duas camadas inferiores de ouro	PBE	3.12	0.98	0.98	1.05	62	100.1
	BH	3.09	0.98	0.98	1.05	62	100.3
Base B2							
Sistema totalmente relaxado	PBE	3.39	0.98	0.98	1.50	36	102.0
	BH	3.12	0.98	0.98	1.30	26	102.1
Vínculo aplicado a todos os átomos de ouro	PBE	3.31	0.98	0.98	1.36	33	102.1
	BH	3.07	0.98	0.98	1.12	23	102.1
Vínculo aplicado as duas camadas inferiores de ouro	PBE	3.40	0.98	0.98	1.57	36	102.0
	BH	3.05	0.98	0.98	0.92	23	102.1

<sup>a</sup> Deslocamento relativo da molécula de água no plano xy.

<sup>b</sup> Ângulo da molécula em relação a superfície.

<sup>c</sup> Ângulo interno da molécula de água HOH.

<sup>d</sup> Posições fixas dos átomos.

Tabela II. Parâmetros obtidos utilizando a base B1 e a base B2 para o sistema água/metal.

Mix de Base B1 e B3	Funcional	Au-O( $\text{\AA}$ )	O-H <sub>1</sub> ( $\text{\AA}$ )	O-H <sub>2</sub> ( $\text{\AA}$ )	$\Delta O_{xy}$ ( $\text{\AA}$ )	$\alpha$ ( $^\circ$ )	$\theta$ ( $^\circ$ )
Sistema totalmente relaxado	PBE	3.35	0.97	0.97	0.84	18	103.1
	BH	2.96	0.98	0.52	0.52	7	103.3
Vínculo aplicado a todos os átomos de ouro	PBE	3.28	0.97	0.97	0.97	18	103.1
	BH	2.93	0.98	0.98	0.61	2	103.4
Vínculo aplicado as duas camadas inferiores de ouro	PBE	3.30	0.97	0.97	0.60	19	103.0
	BH	2.96	0.98	0.98	0.48	4	103.2
Mix de Base B2 e B3							
Sistema totalmente relaxado	PBE	3.21	0.97	0.97	1.00	10	103.3
	BH	2.92	0.98	0.98	0.74	2	103.5
Vínculo aplicado a todos os átomos de ouro	PBE	3.03	0.97	0.97	0.63	2	103.5
	BH	2.85	0.98	0.98	0.46	3	103.6
Vínculo aplicado as duas camadas inferiores de ouro	PBE	3.27	0.97	0.97	1.38	1	103.5
	BH	2.91	0.98	0.98	0.63	1	103.6

Tabela III. Parâmetros obtidos utilizando a mistura de base B1/B3 e B2/B3 para o sistema água/metal.

Conformação	Diferença de energia (eV)
Flat	0
Down	0.031
Up	0.056

Tabela IV. Diferenças de energia entre as diferentes configurações de mínimo local.

de força de 0.02 eV/ $\text{\AA}$ .

Na imagem 3 estão apresentadas as barreiras de energia

dessa reação, onde é possível observar que o tamanho da superfície não interfere no resultado da barreira, porém as interações de van der Waals resultaram em uma barreira significativamente menor, que será analisado em trabalhos futuros. Os resultados com o funcional PBE resultaram em uma barreira de energia de aproximadamente 2 eV, valor coerente com os resultados encontrados por Wang et al [20] utilizando também o funcional PBE, e o valor encontrado por Phatak [16] de 1.8 eV utilizando o funcional PW9-GGA.

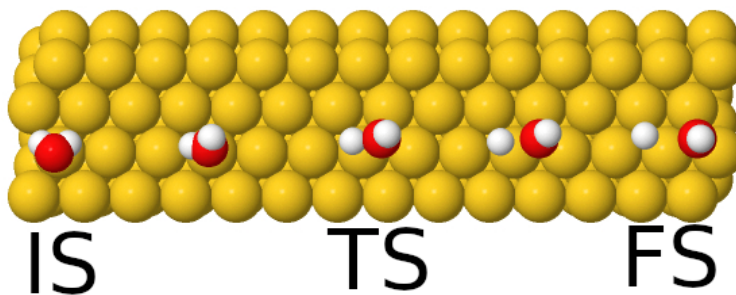


Figura 2. Ilustração do caminho de reação de dissociação da molécula de água na superfície de ouro, com estado inicial (IS) a esquerda, estado de transição (TS) ao centro e estado final (FS) a direita.

Funcional	Camadas	$E_{Ads}$ (eV) 4x4	$E_{Ads}$ (eV) 4x4 BSSE	$E_{Ads}$ (eV) 6x6	$E_{Ads}$ (eV) 6x6 BSSE
PBE	3	0,12	0,06	0,11	0,29
	4	0,12	0,06	0,12	0,06
	5	0,12	0,07	0,13	0,08
	6	0,07	0,05	0,12	0,06
	7	0,34	0,28	0,13	0,06
BH	3	0,25	0,18	0,23	0,16
	4	0,39	0,32	0,24	0,18
	5	0,26	0,19	0,27	0,21
	6	0,49	0,17	0,52	0,46
	7	0,54	0,60	0,46	0,40

Tabela V. Energias de adsorção do sistema água/metal.

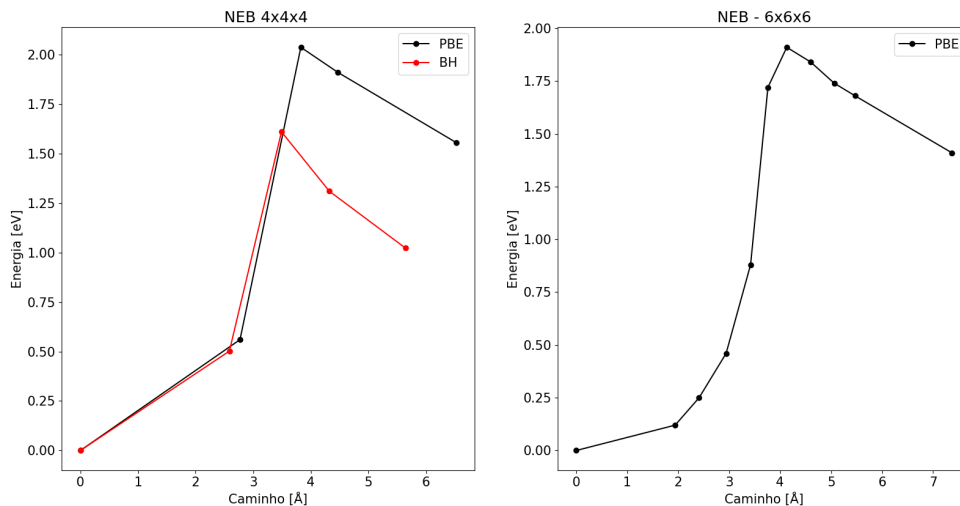


Figura 3. Barreiras de energia da dissociação da água adsorvida no metal.

#### IV. CONCLUSÃO

Com esse trabalho, conseguimos aplicar metodologias de primeiros princípios para verificar propriedades importantes envolvidas em uma interface água/ouro, como as energias das diferentes conformações da água na superfície de ouro e as geometrias envolvidas. Foi possível avaliar uma reação de dissociação da ligação da molécula

de água por meio da metodologia NEB, encontrando resultados condizentes com a literatura.

Esses resultados demonstram como os métodos computacionais podem ser ferramentas poderosas no estudo de interfaces, onde conseguimos informações importantes a respeito do sistema. Essas informações podem nos auxiliar a aumentar a eficiência de reações eletroquímicas, e a propor novos materiais para serem utilizados como eletrodos.

- [1] Z. Qian, *Atomistic Modelling of Materials for Clean Energy Applications : hydrogen generation, hydrogen storage, and Li-ion battery*, PhD dissertation, KTH, Applied Material Physics, Department of French (2013).
- [2] J. Greeley and N. M. Markovic, The road from animal electricity to green energy: combining experiment and theory in electrocatalysis, *Energy Environ. Sci.* **5**, 9246 (2012).
- [3] C. Lin, C. Batchelor-McAuley, E. Laborda, and R. G. Compton, Tafel–volmer electrode reactions: The influence of electron-transfer kinetics, *The Journal of Physical Chemistry C* **119**, 22415 (2015).
- [4] P. Hohenberg and W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [5] W. Kohn and L. J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [6] W. Kohn, Nobel lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals, *Rev. Mod. Phys.* **71**, 1253 (1999).
- [7] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple [phys. rev. lett. 77, 3865 (1996)], *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1396 (1997).
- [8] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sánchez-Portal, The SIESTA method for ab initio order-n materials simulation, *Journal of Physics: Condensed Matter* **14**, 2745 (2002).
- [9] G. Henkelman and H. Jónsson, A dimer method for finding saddle points on high dimensional potential surfaces using only first derivatives, *The Journal of Chemical Physics* **111**, 7010 (1999).
- [10] G. Henkelman and H. Jónsson, Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points, *The Journal of Chemical Physics* **113**, 9978 (2000).
- [11] G. Henkelman, B. P. Uberuaga, and H. Jónsson, A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths, *The Journal of Chemical Physics* **113**, 9901 (2000).
- [12] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [13] K. Berland and P. Hyldgaard, Exchange functional that tests the robustness of the plasmon description of the van der waals density functional, *Phys. Rev. B* **89**, 035412 (2014).
- [14] F. W. C. Boswell, Precise determination of lattice constants by electron diffraction and variations in the lattice constants of very small crystallites, *Proceedings of the Physical Society. Section A* **64**, 465 (1951).
- [15] W. Liu, V. Ruiz, G.-X. Zhang, B. Santra, X. Ren, M. Scheffler, and A. Tkatchenko, Structure and energetics of benzene adsorbed on transition-metal surfaces: Density-functional theory with van der waals interactions including collective substrate response, *New Journal of Physics* **15**, 053046 (2013).
- [16] A. Phatak, W. Delgass, F. Ribeiro, and W. Schneider, Density functional theory comparison of water dissociation steps on Cu, Au, Ni, Pd, and Pt, *Journal of Physical Chemistry C - J Phys Chem C* **113**, 10.1021/jp810216b (2009).
- [17] A. Hodgson and S. Haq, Water adsorption and the wetting of metal surfaces, *Surface Science Reports - SURF SCI REP* **64**, 381 (2009).
- [18] A. Michaelides, V. Ranea, P. De Andres, and D. King, General model for water monomer adsorption on close-packed transition and noble metal surfaces, *Physical review letters* **90**, 216102 (2003).
- [19] P. Hobza, *Non-covalent interactions : theory and experiment*, RSC theoretical and computational chemistry series, 2 (RSC Publishing, Cambridge, U.K, 2010).
- [20] G.-C. Wang, S.-X. Tao, and X.-H. Bu, A systematic theoretical study of water dissociation on clean and oxygen-preadsorbed transition metals, *Journal of Catalysis* **244**, 10 (2006).
- [21] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, Norm-conserving pseudopotentials, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1494 (1979).
- [22] G. P. Kerker, Non-singular atomic pseudopotentials for solid state applications, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **13**, L189 (1980).
- [23] N. Troullier and J. L. Martins, Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- [24] M. A. H. Ibrahim, M. Mamat, and W. Leong, Bfgs method: A new search direction, *Sains Malaysiana* **43**, 1591 (2014).

## Apêndice A: Pseudopotencial

Os pseudopotenciais são utilizados para substituir o forte potencial de Coulomb exercido pelo núcleo nos elétrons mais próximos a ele, na região conhecida como caroço, e fornecendo uma pseudofunção para os elétrons mais distantes, na região de valência do átomo. Separando dessa forma, os elétrons de valência têm uma participação muito mais significativa nas ligações químicas e nas propriedades do sistema.

Nesse modelo, podemos substituir o cálculo de um grande número de elétrons internos, e pouco reativos, por um potencial atuando nos elétrons mais externos, diminuindo assim o custo computacional. A consideração mais forte que nos permite realizar essa separação é a diferença de energia encontrada entre essas duas regiões eletrônicas.

Utilizaremos, nesse trabalho, os pseudopotenciais de norma conservada[21], que precisam seguir as seguintes regras:

1. Autovalores da função real e da pseudofunção para a valência devem ser os mesmos.
2. A função de onda real e a pseudofunção de onda devem coincidir a partir de um raio de corte  $R_c$ , com suas derivadas iguais nesse ponto para garantir a continuidade das funções.
3. As integrais de carga de ambas as funções concordam entre si dentro da esfera de raio  $R_c$ .



4. A derivada logarítima da função de onda real e pseudofunção concordam entre si acima de um ponto  $r$  maior que  $R_c$ .

As condições 1 e 2 garantem que a função real e a pseudofunção sejam iguais para os elétrons de valência, já as condições 3 e 4 garantem sua transferibilidade para os mais diversos sistemas.

Um pseudopotencial é dito suave se é construído pelo método de Kerker[22]. De forma geral, um pseudopotencial é obtido invertendo a equação de Schrödinger na sua forma radial, devido a simetria esférica dos elétrons de caroço. Kerker definiu uma solução analítica para pseudofunção por meio de uma expansão em um polinômio de grau quatro, respeitando as condições descritas acima quanto as derivadas das funções e conservação de carga.

Aproveitando a metodologia de Kerker, diversos autores propuseram mecanismos diferentes para obtenção de pseudopotenciais. Nesse trabalho, utilizaremos os pseudopotenciais do tipo Troullier Martins[23], que propõem um pseudopotencial ainda mais suave por meio de uma expansão de polinômio com grau oito, obedecendo as regras para conservação de norma e continuidade da função.

#### Apêndice B: BFGS

Como visto na seção IIA podemos aplicar a aproximação de Born-Oppenheimer para separar a função de onda de um sistema molecular como um produto de função eletrônica e função nuclear. Com isso, nosso objetivo é resolver o problema eletrônico para diferentes posições nucleares fixas e avaliar qual conformação possui a menor energia.

O método BFGS [24] é um método quasi-newton de minimização de energia que utiliza uma aproximação da hessiana do sistema, uma matriz composta pelas derivadas parciais de segunda ordem da energia total do sistema em relação as coordenadas nucleares. As segundas derivadas podem ser calculadas realizando a primeira derivada para uma determinada geometria (forças em cada átomo obtidas no cálculo eletrônico), alterando essa geometria por um passo  $\alpha_k$  e realizando um novo cálculo eletrônico, as segundas derivadas podem então ser calculadas a partir da diferença das primeiras derivadas divididas pelo passo utilizado.

O gradiente da função de energia descreve uma su-

perfície de energia potencial e se o átomo estiver próximo a sua posição de mínimo essa superfície é aproximadamente quadrática. A cada iteração o algoritmo busca um passo em direção ao negativo desse gradiente, onde a diferença entre as forças a cada geometria seja praticamente nula. O mesmo algoritmo pode ser aplicado ao NEB, onde as forças relativas aos núcleos são substituídas pela força total das imagens da trajetória e toda lógica do método pode ser aproveitada.

#### Apêndice C: Bases

##### 1. B1 - Ouro

'B1': 3		# número de orbitais
.	n=6 0 2 E 184.10662 3.18610	# n, l, Nzetas
.	5.54355 2.29877	# raio de corte
.	1.00000 1.00000	# <i>scaling factor</i>
.	n=6 1 1 E 4.28539 2.38360	
.	5.47056	
.	1.00000	
.	n=5 2 2 E 155.65319 4.09616	
.	6.08255 3.13532	
.	1.00000 1.00000	

##### 2. B2 - Ouro

'B2': 2		# número de orbitais
.	n=6 0 2 P 1	# n, l, Nzetas, Polarização
.	7.247 5.715	# raio de corte
.	1.000 1.000	# <i>scaling factor</i>
.	n=5 2 2	
.	5.107 2.838	
.	1.000 1.000	

##### 3. B3 - Ouro

'B3': 2		# número de orbitais
.	n=6 0 2 P 1	# n, l, Nzetas, Polarização
.	9.075 5.787	# raio de corte
.	1.000 1.000	# <i>scaling factor</i>
.	n=5 2 2	
.	6.557 2.874	
.	1.000 1.000	