

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM NANOCIÊNCIAS E MATERIAIS
AVANÇADOS

GRACIELE MARTINS ARVELOS

**SIMULAÇÕES *AB INITIO* DE INTERFACES
ÁGUA/METAL**

SANTO ANDRÉ

2022

Graciele Martins Arvelos

Simulações *ab initio* de interfaces água/metal

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados da Universidade Federal do ABC (UFABC), como requisito à obtenção do título de Mestre em Nanociências e Materiais Avançados.

Orientador: Prof.^a Dra. Luana Sucupira Pedroza

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC – UFABC
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM NANOCIÊNCIAS E MATERIAIS
AVANÇADOS

SANTO ANDRÉ

2022

Sumário

	Introdução	4
I	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	7
1	TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE	8
1.1	Teoremas de Hohenberg-Kohn	8
1.2	Equações de Kohn-Sham	10
1.2.1	Aproximação da Densidade Local (LDA)	12
1.2.2	Aproximações Não Locais	13
1.2.2.1	Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)	13
1.2.2.2	Aproximação de van der Waals	14
2	FUNÇÕES DE GREEN FORA DO EQUILÍBRIO	15
2.1	Interface Eletroquímica	15
2.2	Definindo o Problema	18
2.2.1	Cálculo de Força Fora do Equilíbrio	23
3	METODOLOGIA	25
II	RESULTADOS E DISCUSSÕES	27
4	SISTEMAS EM EQUILÍBRIO	30
4.1	Monômero adsorvido no Pd	30
4.2	Camada de Água	42
5	SISTEMAS FORA DO EQUILÍBRIO	52
5.1	Paládio	52
5.2	Ouro	59
5.2.1	Monômero	59
5.2.2	Camada de Água	65
	REFERÊNCIAS	72

	APÊNDICES	81
	APÊNDICE A – TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE . .	82
A.1	Postulados da Mecânica Quântica	82
A.2	Teoremas de Hohenberg-Kohn	84
A.3	Funcionais de Troca e Correlação	87
A.3.1	Aproximação da Densidade Local (LDA)	87
A.3.2	Aproximações Não Locais	88
A.3.2.1	Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)	88
A.3.2.2	Aproximações de van der Waals	90
	APÊNDICE B – BASES E PSEUDOPOTENCIAIS	91
B.1	Bases	91
B.1.1	Orbital do Tipo Slater (STO)	93
B.1.2	Orbital do Tipo Gaussiana (GTO)	94
B.1.3	Orbital Atômico Numérico (NAO)	95
B.2	Pseudopotenciais	95
	APÊNDICE C – CÁLCULOS DE BULK E DE SUPERFÍCIE DOS METAIS	100
C.1	Paládio (Pd)	100
C.1.1	Bulk	100
C.1.2	Superfície	103
C.2	Ouro (Au)	106

Parte I

Fundamentos Teóricos

1 Teoria do Funcional da Densidade

A descrição atomística das interações água/sólido fornece informações da natureza das ligações. Para lidar com essa escala de caracterização é necessário tratar os átomos e moléculas no âmbito da Mecânica Quântica. Isso implica obter a função de onda de um sistema de N elétrons por meio da solução da Equação de Schrödinger, o que é inviável de se obter analiticamente. Nesse sentido, a *Teoria do Funcional da Densidade* emerge como uma **ferramenta** para a descrição das propriedades estruturais e eletrônicas do sistema a partir da densidade eletrônica.

Nesse capítulo serão apresentados os fundamentos da Teoria do Funcional da Densidade, abrangendo desde o advento dessa Teoria em 1964 por meio dos *Teoremas de Hohenberg-Kohn* (Seção 1.1) até os esforços atuais em desenvolver Funcionais de Troca e correlação não locais que incluam forças de dispersão. A principal implicação desses teoremas é a possibilidade de reescrever a Equação de Schrödinger de um sistema de N elétrons em função da densidade eletrônica, como foi realizado pelas *Equações de Kohn-Sham*. Essa abordagem e as principais aproximações para o termo de troca e correlação serão descritas na Seção 1.2.

1.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

A *Densidade Eletrônica* é uma quantidade fundamental no desenvolvimento da Teoria do Funcional da Densidade. Para tanto, um sistema que possua N elétrons, tem a densidade eletrônica definida como:

$$\rho(\mathbf{r}) = eN \int |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_2, \dots, d\mathbf{r}_N. \quad (1.1)$$

De acordo com a interpretação usual da Mecânica Quântica $\Psi^*(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r})$ é definida como a Densidade de Probabilidade de encontrar um elétron no qual o estado físico num certo instante é determinado pela Função Onda $\Psi(\mathbf{r})$. Logo, segue que a Densidade Eletrônica representa a Densidade de Probabilidade de encontrar um elétron na posição \mathbf{r} independente da posição dos outros $N-1$ elétrons.

No sistema de N elétrons a interação *elétron-elétron* ocorre através da repulsão coulombiana, de modo que a repulsão é a mesma em qualquer sistema. Por outro lado, a interação *núcleo-elétron* que atua como um potencial externo aos elétrons é responsável por definir a hamiltoniana de um sistema. Em suma, como o potencial externo define a hamiltoniana, consequentemente determina a Função de Onda e a Densidade Eletrônica.

Devido ao fato desse potencial ser independente do tempo e considerando as grandezas escritas em unidades atômicas, é possível reescrever a equação de Schrödinger da seguinte forma:

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N w(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \nu(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \right] \Psi = E\Psi \quad (1.2)$$

Onde o primeiro termo corresponde à energia cinética, $w(\mathbf{r}_i)$ representa o potencial externo aos elétrons e $\nu(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$ é o termo de repulsão entre os elétrons.

A relação entre o potencial externo e a densidade pode ser representada pela seguinte aplicação matemática:

$$w(\mathbf{r}) \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \Psi(\mathbf{r}) \Rightarrow \rho(\mathbf{r}) \quad (1.3)$$

Isto é,

$$A : w(\mathbf{r}) \Rightarrow \rho(\mathbf{r}) \quad (1.4)$$

A DFT mostra que essa aplicação é inversível, ou seja, é possível obter o potencial externo a através da densidade eletrônica.

$$A^{-1} : \rho(\mathbf{r}) \Rightarrow w(\mathbf{r}) \quad (1.5)$$

Ou seja,

$$\rho(\mathbf{r}) \Rightarrow w(\mathbf{r}) \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \Psi(\mathbf{r}) \quad (1.6)$$

Assim, $\rho(\mathbf{r})$ determina a Função de Onda do sistema e, conseqüentemente, suas propriedades.

As conseqüências dessa aplicação resultaram em dois teoremas provados por Hohenberg e Kohn e que forneceram as bases teóricas para o desenvolvimento da DFT em 1964 [21]. As demonstrações desses teoremas estão descritas no Apêndice A.

Teorema 1.1. *Em um sistema de N partículas interagindo em um potencial externo $w(\mathbf{r})$, a densidade eletrônica é unicamente determinada. Em outras palavras, o potencial externo é um funcional único da densidade, a menos de uma constante arbitrária.*

Teorema 1.2. *Um funcional universal $F[\rho(\mathbf{r})]$ pode ser definido em termos da densidade, ou seja esse funcional é o mesmo para todos os problemas de estrutura eletrônica. A energia do Estado Fundamental correspondente ao mínimo do funcional de energia $E_0[\rho_0(\mathbf{r})]$ é obtida a partir da densidade exata do Estado Fundamental ρ_0 [22].*

De acordo com o Teorema 1.2, a Energia do Estado Fundamental de um sistema com N elétrons pode ser obtida quando o funcional $E[\rho(\mathbf{r})]$ atinge um mínimo global e

obedece ao vínculo $\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$. Portanto, o funcional de energia $E[\rho(\mathbf{r})]$ satisfaz a um Princípio Variacional,

$$\frac{\delta[E[\rho(\mathbf{r})] - \lambda(\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N)]}{\delta\rho} = 0 \quad (1.7)$$

onde δ é a derivada funcional e λ é um multiplicador de Lagrange.

Em termos do funcional universal $F[\rho(\mathbf{r})]$, a derivada funcional resulta em:

$$\frac{\delta F[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho} + w(\mathbf{r}) - \lambda = 0 \quad (1.8)$$

A densidade exata é aquela na qual a derivada funcional de $F[\rho(\mathbf{r})]$ é igual ao negativo do potencial externo a menos de uma constante. No entanto, a forma exata para o funcional $F[\rho(\mathbf{r})]$ é desconhecida, de modo que $F[\rho(\mathbf{r})]$ é determinado de forma aproximada. Uma das mais bem sucedidas aproximações para o funcional $F[\rho(\mathbf{r})]$ foi proposta em 1965 pelos cientistas W. Kohn e L. J. Sham [23], no qual os autores propõem descrever a densidade eletrônica do estado fundamental como a densidade eletrônica de um sistema auxiliar de partículas não interagentes. Os detalhes dessa abordagem serão tratados na próxima seção.

1.2 Equações de Kohn-Sham

Para obter as Equações de Kohn-Sham, partimos da seguinte questão: quais funções de uma partícula φ_i de um sistema auxiliar não interagente minimizam o *Funcional de Energia* $E[\rho(\mathbf{r})]$?

A solução dessa questão é dada pela minimização da equação dada pelos multiplicadores de Lagrange:

$$\frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\varphi_i^*} = 0 \quad (1.9)$$

cujo vínculo é dado pela condição de ortonormalidade dos orbitais ψ_i :

$$\int d\mathbf{r} \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}) = 1 \quad (1.10)$$

onde, φ_i não corresponde, necessariamente, à função de onda de uma partícula, mas sim a qualquer função ou conjunto de funções capazes de representar a densidade eletrônica de forma satisfatória.

Assim, dado um potencial externo aos elétrons $w(\mathbf{r})$, o Funcional de energia $E[\rho(\mathbf{r})]$ é dado por:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) w(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[\rho(\mathbf{r})] \quad (1.11)$$

De acordo com o Teorema 1.2, existe um *Funcional Universal* $F[\rho(\mathbf{r})]$ válido para todo sistema coulombiano. Assim, a abordagem proposta por W. Kohn e L. J. Sham [23],

descreve o funcional universal da seguinte forma:

$$F[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \rho(\mathbf{r}) \nu(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + T_0[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (1.12)$$

De modo que a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ corresponde a:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (1.13)$$

O termo $T_0[\rho(\mathbf{r})]$ é o funcional da energia cinética de um sistema de N elétrons sem interação e que possua a mesma **densidade eletrônica**. Esse sistema hipotético ocorre quando $\nu(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \equiv 0$, de modo que a função de onda do estado fundamental é dada pelo determinante de Slater. Portanto o sistema é descrito por:

$$T_0[\Psi_0] = \langle \Psi_0 | \hat{T} | \Psi_0 \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i | \nabla_i^2 | \varphi_i \rangle \quad (1.14)$$

Por outro lado, $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ é denominado *Energia de Troca e Correlação* e fornece as correções entre o funcional real da Energia Cinética $T[\rho(\mathbf{r})]$ e o funcional de um sistema de elétrons não interagentes $T_0[\rho(\mathbf{r})]$, bem como provém as correções entre o funcional que descreve a repulsão entre os elétrons e o *Potencial de Hartree* [24].

Portanto, utilizando o funcional universal $F[\rho(\mathbf{r})]$ dado pela expressão (1.12), a energia total dada pela equação (1.11) corresponde a:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_0[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r}) w(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \rho(\mathbf{r}) \nu(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (1.15)$$

Aplicando o *Princípio Variacional* é possível determinar qual conjunto de funções φ_i sujeitas ao vínculo $\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$ minimizam a energia total:

$$\frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \varphi_\alpha^*(\mathbf{r})} = 0 \quad (1.16)$$

Desse modo, a derivada funcional aplicada ao termo $T_0[\rho(\mathbf{r})]$ descrito na equação (1.14) resulta em:

$$\frac{\delta T_0[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \varphi_\alpha^*(\mathbf{r})} = -\frac{1}{2} \nabla^2 \varphi_\alpha(\mathbf{r}) \quad (1.17)$$

Considerando-se a derivada funcional da densidade, obtém-se:

$$\frac{\delta \rho(\mathbf{r}')}{\delta \varphi_\alpha^*(\mathbf{r})} = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \varphi_\alpha(\mathbf{r}) \quad (1.18)$$

Logo, para o termo de interação coulombiana, a derivada funcional resulta em:

$$\frac{\delta}{\delta \varphi_\alpha^*(\mathbf{r})} \left[\frac{1}{2} \iint \rho(\mathbf{r}) \nu(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \right] = \underbrace{\left[\int \rho(\mathbf{r}) \nu(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\mathbf{r} \right]}_{V_H} \varphi_\alpha(\mathbf{r}) = V_H \varphi_\alpha(\mathbf{r}) \quad (1.19)$$

O termo V_H da Equação (1.19) corresponde ao *Potencial de Hartree*. Por fim, a minimização aplicada ao termo de *Energia de Troca e Correlação* obtemos:

$$\frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \varphi_\alpha^*(\mathbf{r})} = \int \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r}')} \underbrace{\frac{\delta \rho(\mathbf{r})}{\delta \varphi_\alpha^*(\mathbf{r})}}_{\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\varphi_\alpha(\mathbf{r})} = \underbrace{\left[\frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right]}_{v_{xc}} \varphi_\alpha(\mathbf{r}) = v_{xc}\varphi_\alpha(\mathbf{r}) \quad (1.20)$$

Onde v_{xc} é o *potencial de troca e correlação*. Assim, somando as expressões acima, a equação (1.16) resulta em:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_H(\mathbf{r}) + w(\mathbf{r}) + v_{xc} \right] \varphi_\alpha(\mathbf{r}) = \varepsilon_\alpha \varphi_\alpha(\mathbf{r}) \quad (1.21)$$


A equação (1.13) junto com a equação (1.21) são denominadas *Equações de Kohn-Sham* [25].

As equações de Kohn-Sham permitem resolver o problema pelo método de auto consistência, além de simplificar o problema de determinar uma função que depende de 3N variáveis para o caso de encontrar N funções que depende de três variáveis. As equações de Kohn-Sham são exatas e unicamente definidas para cada sistema físico [22]. No entanto, a forma exata para o termo de troca e correlação não é conhecida, de modo que esse termo é determinado por meio de aproximações locais, não locais ou combinação de ambas. [26]

1.2.1 Aproximação da Densidade Local (LDA)

A *Aproximação da Densidade Local* foi a primeira aproximação proposta para o termo de Troca e Correlação, sugerida ainda em 1965 por W. Kohn e L. J. Sham [23]. No âmbito da aproximação LDA um sistema real não homogêneo é visto como a soma de regiões homogêneas que se comportam como um gás uniforme de elétrons e que possui energia de troca e correlação dada por $\varepsilon_{xc}^h(\rho(\mathbf{r}))$. Assim, a energia de troca-correlação total é obtida integrando-se sobre todo o espaço desse sistema não homogêneo:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^h(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}. \quad (1.22)$$

A energia de troca e correlação do gás de elétrons ε_{xc}^h pode ser separada em duas expressões: um termo de *Troca* ε_x^h e outro termo de *Correlação* ε_c^h . O primeiro trata-se da energia de troca de um gás homogêneo de elétrons **exato**. O termo de correlação ε_c^h foi obtido por meio de simulações de Monte Carlo quântico [27]  Ceperley e Alder [27]. Detalhes sobre essas energias são fornecidas no Apêndice A.3, seção A.3.1.

A aproximação LDA descreve satisfatoriamente sistemas onde a densidade de carga varia lentamente em uma escala atômica, ou seja, cada região do sistema comporta-se como o gás uniforme de elétrons. Em contrapartida, quando aplica-se o funcional LDA à sistemas reais que não se comportam como um gás homogêneo, acontece uma superestimação da

energia de correlação. Por esse motivo, por muitos anos a LDA foi largamente usada para cálculos de estrutura eletrônica em sólidos, porém foi pouco utilizada na química quântica. A fim de melhorar os resultados obtidos via LDA, é necessário considerar as taxas de variações da densidade por meio de correções não locais, mensuradas através do *gradiente* [28].

1.2.2 Aproximações Não Locais

As *Aproximações Não Locais* emergiram com o intuito de acrescentar correções não locais à aproximação LDA, considerando-se a não homogeneidade da densidade eletrônica. A primeira aproximação que surgiu nesse âmbito foi a *Aproximação da Expansão do Gradiente* (GEA) sugerida por W. Kohn e L. J. Sham [23], que inclui correções da forma $|\nabla\rho(\mathbf{r})|$, $|\nabla\rho(\mathbf{r})|^2$, $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, etc., à aproximação LDA. Na prática, todavia, as correções fornecidas pelos termos de gradiente de ordem mais baixa não melhoraram a aproximação LDA e os termos de ordem superiores são dificilmente calculados [23]. Nessa perspectiva, a *Aproximação do Gradiente Generalizado* representou um grande avanço ao fornecer resultados satisfatórios utilizando expressões mais gerais envolvendo a densidade $\rho(\mathbf{r})$ e o gradiente da densidade $\nabla\rho(\mathbf{r})$ em cada ponto \mathbf{r} [29].

1.2.2.1 Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)

A *Aproximação do Gradiente Generalizado* (GGA) constitui uma aproximação *semi-local*, tal que o funcional de Troca e Correlação possui a forma geral dada por:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \varepsilon_{xc}^h(\rho, |\nabla\rho|) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (1.23)$$

Essa aproximação representa uma classe de aproximações, de modo que diferentes escolhas para a densidade de energia $\varepsilon_{xc}^h(\rho, |\nabla\rho|)$ geram diferentes GGAs, ao contrário da LDA, onde a energia $\varepsilon_{xc}^h(\rho(\mathbf{r}))$ é unicamente determinada. A aproximação para a energia de troca e correlação $\varepsilon_{xc}^h(\rho, |\nabla\rho|)$ pode ser obtida por métodos *semi empíricos* ou obtidas por métodos de *primeiros princípios* (*ab initio*) [29].

Aproximações obtidas via primeiros princípios são obtidas teoricamente por meio de condições exatas ou assintóticas dentro da teoria da Mecânica Quântica, enquanto que aproximações semi empíricas utilizam algumas simplificações baseadas em resultados experimentais e em outros resultados teóricos [24]. No âmbito de aproximações *ab-initio* a que se destaca, atualmente, é a aproximação GGA-PBE obtida por Perdew, Burke e Ernzerhof [30], enquanto que para aproximações semi empíricas a que se destaca é a BLYP [31, 32].

Para o caso da aproximação PBE, o funcional de energia de *troca* é expresso como:

$$E_x^{PBE}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_x^{hom}(\rho(\mathbf{r})) F_x^{PBE}(\rho, \nabla\rho) d\mathbf{r} \quad (1.24)$$

onde $\varepsilon_x^{hom}(\rho(\mathbf{r}))$ corresponde à energia de troca por partícula para um gás de elétrons homogêneo com densidade $\rho(\mathbf{r})$ e F_x^{PBE} é denominado *fator de amplificação* [24]. O fator de amplificação é uma função analítica conhecida que mensura o quanto o termo de troca difere do termo de troca da aproximação LDA [22].

Em comparação com a aproximação LDA, a PBE e suas variações apresentam de forma geral melhores resultados para moléculas, melhorando as energias de ligação e de atomização; para estruturas cristalinas, fornece bons resultados para a energia de coesão, bem como descreve de forma satisfatória os parâmetros de rede e as propriedades magnéticas de metais [24]. No entanto, a aproximação PBE não inclui termos de dispersão, de modo que essa aproximação não descreve de forma satisfatória sistemas que possuam interações de van der Waals e ligações de hidrogênio [33].

1.2.2.2 Aproximação de van der Waals

Interações de van der Waals são interações intermoleculares fracas que surgem devido à atração entre dipolos induzidos em átomos neutros. Tais interações são dominantes em sistemas moleculares tais como biomoléculas, moléculas em superfícies e cristais moleculares. Esse processo ocorre através do momento de dipolo induzido no interior de uma molécula que conseqüentemente provoca uma polarização nas moléculas da vizinhança. Como resultado, essas interações são não locais e de longo alcance [34].

De modo geral, as interações de troca e correlação de uma família de funcionais de van der Waals são descritas pela soma das seguintes contribuições: um termo de troca descrito por um funcional do tipo GGA, um termo de correlação local dada pelo funcional LDA e um termo de correlação não-local. Um dos primeiros funcionais que se propôs a tratar interações desse tipo surgiu em 2004 sugerido por Dion et al. [35] (VDW-DRSLL). No entanto, apesar desse funcional descrever as propriedades de alguns sistemas satisfatoriamente, ele apresentou resultados inferiores aos funcionais do tipo GGA para sistemas que apresentam ligações de hidrogênio [33]. Assim, ao longo dos anos algumas otimizações foram propostas para o funcional VDW-DRSLL, uma das quais sugerida por Berland e Hyldgaard [36] (VDW-BH) e que utilizamos nesse trabalho*.

*Detalhes sobre as expressões que descrevem as aproximações LDA e PBE estão no Apêndice A.3, Seção 3.2.1, e sobre os funcionais do tipo VDW no Apêndice A.3, Seção A.3.2.2.

2 Funções de Green Fora do Equilíbrio

No capítulo anterior mostramos como a DFT é uma ferramenta utilizada para obter as propriedades eletrônicas e estruturais de sistemas no estado fundamental. Em particular a DFT têm sido amplamente utilizada para estudar a estabilidade de estruturas de água em superfícies metálicas [6]. No entanto, descrever a nível atômico essa interface considerando perturbações externas é fundamental para aperfeiçoar processos eletroquímicos, pois nessa região pode ocorrer a redistribuição de carga microscópica como resposta à alteração da voltagem aplicada [37]. Para isso, utilizaremos o formalismo de Funções de Green Fora do Equilíbrio *Non-Equilibrium Green's Function-NEGF* para aplicar uma diferença de potencial e estudar os efeitos da superfície carregada a essa interface.

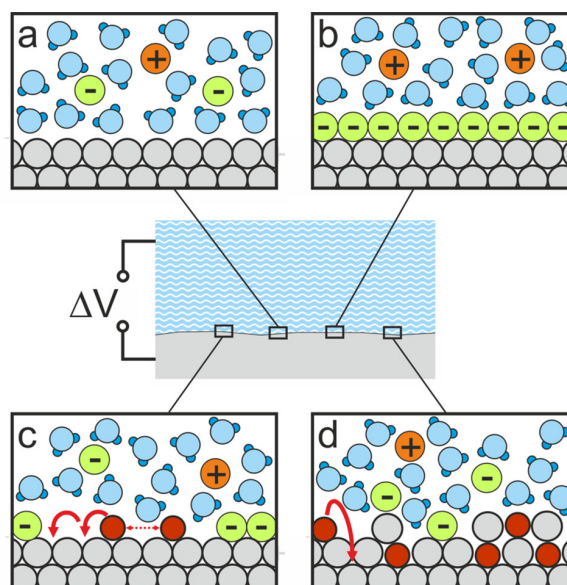
Assim, o início desse capítulo aborda os desafios de investigar e modelar processos eletroquímicos a nível molecular – Seção 2.1. Em seguida, na Seção 2.2 exibiremos com mais detalhes o problema investigado nesse trabalho e a metodologia adotada para investigar essa interface.

2.1 Interface Eletroquímica

Uma célula eletroquímica é constituída por dois reservatórios de carga que atuam como eletrodos e separados por uma solução eletrolítica. Ao aplicar uma diferença de potencial, ocorre uma redistribuição de carga tanto na interface do eletrodo, quanto nos íons que compõem o eletrólito. Esse rearranjo leva à formação da dupla camada elétrica (*electric double layer-EDL*) responsável pela formação e quebras de ligações químicas, por processos de transferências de carga e adsorção que ocorrem na interface do eletrodo, como ilustrado na Figura 1 [19].

Os processos que ocorrem nessa interface estão diretamente ligados ao comportamento das moléculas de água na superfície metálica, como ilustrados na Figura 1. Consequentemente, mesmo para eletrólitos mais concentrados as moléculas de água são dominantes nessa interface. No âmbito experimental, técnicas estruturais e vibracionais têm sido utilizadas para investigar a interface água/metal ao longo das últimas décadas e revelado a dependência do comportamento das moléculas de água de acordo com o potencial externo [10–17]. Esse comportamento foi primeiramente observado por meio de espectroscopia de Raios-X (*X-ray scattering-XRS*), o qual revelou um aumento da densidade interfacial de água em função do potencial [10]. Além disso, Toney et al. [11] analisaram o efeito do potencial nas ligações de hidrogênio da interface acoplando simulações *ab-initio* e espectros absorção de raios-X. Apesar dos autores observarem diversas orientações nas simulações, o experimento foi sensível a apenas uma orientação da molécula de água.

Figura 1 – Ilustração de processos que podem ocorrer na interface eletroquímica ao aplicar uma diferença de potencial: (a) ausência e (b) presença da adsorção de espécies do eletrólito no metal; reações eletroquímicas que podem levar a (c) nucleação e formação de ligações químicas das espécies adsorvidas e (d) modificações no eletrodo.



Fonte: Magnussen e Groß [38].

As alterações estruturais provocadas pela variação do potencial externo é refletida nas propriedades vibracionais do sistema, como observado por meio da espectroscopia de absorção de radiação infravermelho (*surface-enhanced infrared absorption spectroscopy*–SEIRAS) [16], o qual encontrou modificações no modo vibracional de deformação angular e um aumento do número de ligações de hidrogênio indo de potenciais negativo para positivos. Além disso, espectroscopia por Geração de Soma de Frequências (*Sum frequency generation*–SFG), sensível somente à interface água/metal, identificaram variações nas frequências mais altas de estiramento devido à variação do potencial e associaram tais modificações à ligações OH livre apontadas para o eletrodo de ouro, além de observarem uma fraca interação dessas moléculas com o metal [12, 13, 15].

Em suma, resultados experimentais observam uma tendência das moléculas de se aproximarem (afastarem) do eletrodo para potenciais positivos (negativos). No entanto, os modelos experimentais ou apresentam resultados controversos sobre a estrutura da água ou são sensíveis a vibrações específicas. Isso posto, simulações computacionais são fundamentais para complementar e auxiliar na interpretação de resultados experimentais, uma vez que permite identificar estruturas cuja sensibilidade dos experimentos não captam [18]. Entretanto, a modelagem computacional de processos eletroquímicos possui elevado custo, pois requerem a descrição da superfície carregada e as espécies que compõem o eletrólito e não existe uma abordagem unificada sobre como descrever tais estruturas [19].

Nesse sentido, processos eletroquímicos da EDL são modelados explicitamente por meio de simulações de dinâmica molecular *ab initio* ou por meio de modelos de campo médio (modelos contínuos). No primeiro caso todo o sistema é tratado atomisticamente, porém não captura corretamente efeitos eletrostáticos de longo alcance e limita o tamanho do sistema simulado [39]. Por outro lado, modelos contínuos representam o efeito das moléculas de água através de um meio dielétrico e não consideram a forte polarização das moléculas de água que ocorre na superfície do eletrodo [40, 41]. Isso significa que para construir modelos mais realísticos dessa interface é necessário compreender as propriedades estruturais e vibracionais da água adsorvida no metal com um potencial externo aplicado, de modo a compreender o comportamento da estrutura eletrônica da água durante o processo eletroquímico [19, 42].

Numa simulação eletroquímica, além de descrever a interface é necessário definir a abordagem pela qual será aplicado a diferença de potencial aos eletrodos. Um dos primeiros estudos nessa direção consistiu em simulações empíricas de dinâmica molecular clássica, no qual a eletrização da superfície metálica do eletrodo era alcançada por meio de cargas induzidas nos átomos do eletrodo [43]. No âmbito da DFT, Neurock et. al implementou a eletrização de uma superfície metálica por meio da variação de elétrons no eletrodo e a diferença de potencial era introduzida por meio de uma camada de vácuo entre as moléculas da solução e comparado com um potencial de referência artificial (eletrodo de hidrogênio). Com essa abordagem, estudou-se a resposta da polarização da interface água/Pd(111) e água/Cu(111) em relação a um potencial externo [2, 44]. Outras implementações nesse sentido surgiram na literatura ao longo dos anos e forneceram detalhes da interface água/metal, bem como os efeitos de polarização, detalhes sobre processos que ocorrem na EDL e informações sobre energias de ativação [40, 45–48]. Bonnet et al. [49] propuseram abordar o problema acoplando o sistema a um potenciostato mantido a um potencial fixo e permitindo a troca de elétrons. Em síntese, esses modelos controlam o potencial aplicado a partir da carga adicionada ou subtraída do eletrodo, ao passo que, nos experimentos o que se controla é o potencial aplicado.

Nesse sentido, Pedroza et al. [20] propuseram utilizar o formalismo de Funções de Green Fora do Equilíbrio (*Non-Equilibrium Green's Function-NEGF*) para investigar processos eletroquímicos. Com isso, os autores observaram o comportamento dependente da molécula de água em relação ao potencial externo aplicado e analisaram como a posição de mínimo é afetada pelo potencial externo. Essa abordagem é característica de problemas de transporte eletrônico e permite controlar o potencial aplicado aos eletrodos sem alterar a carga total do sistema. Além disso, essa metodologia trata todos os elementos que compõem um sistema eletroquímico ao nível atomístico. Isso permite acompanhar com mais acurácia as interações e trocas de carga que ocorrem na interface entre a água e o metal.

2.2 Definindo o Problema

O formalismo de funções de Green fora do equilíbrio é comumente utilizado para tratar problemas de transporte eletrônico na escala atômica, no qual um objeto nanométrico situado na região central é conectado a dois reservatórios *bulk* que atuam como eletrodos. Nesse arranjo, o potencial externo é aplicado por meio da diferença entre os potenciais químicos dos reservatórios. De forma análoga, uma célula eletroquímica é composta por dois eletrodos metálicos separados por uma solução eletrolítica majoritariamente composta por água. Além disso, ao aplicar uma diferença de potencial em uma célula eletroquímica o sistema fica fora do equilíbrio. Essas semelhanças permitem utilizar a abordagem de NEGF no contexto da eletroquímica para investigar atomisticamente as propriedades eletrônicas e o comportamento da molécula de água na interface com o eletrodo a diferentes potenciais como reportado por [Pedroza et al. \[20\]](#).

A adaptação do formalismo de NEGF a uma célula eletroquímica constitui em associar os componentes típicos da abordagem de transporte às regiões da célula eletroquímica. Assim, os reservatórios de carga correspondem aos eletrodos da célula eletroquímica e a região de espalhamento inclui algumas camadas do eletrodo metálico e a região central da célula eletroquímica, como está esquematizado na Figura 2. O sistema representado nessa imagem ilustra o protótipo de uma célula eletroquímica utilizado para investigar nesse trabalho a interface água/metal sob um potencial externo. Nessa imagem, os eletrodos são separados por uma região de vácuo e a região central da célula eletroquímica é composta por uma estrutura de água adsorvida no eletrodo esquerdo. Além disso, nessa configuração não existe fluxo de corrente pois, a barreira de energia (~ 8 eV) da água é larga o suficiente para garantir que não haja fluxo, ainda que o formalismo de transporte seja capaz de tratar sistemas que tenham fluxo de corrente na região de espalhamento. Assim, esse sistema funciona como um modelo do comportamento das moléculas de água na interface sob um potencial externo aplicado e consequentemente, permite entender modelar uma melhor os processos que ocorrem numa célula eletroquímica.

No âmbito do formalismo de NEGF, o hamiltoniano total que descreve o sistema pode ser dividido em três partes: H_C que descreve os eletrodos direito (R) e esquerdo (L), H_T que representa o acoplamento entre a região central e os contatos e H_M que descreve a região central onde ocorrem as interações. Tais contribuições podem ser descritos como segue abaixo:

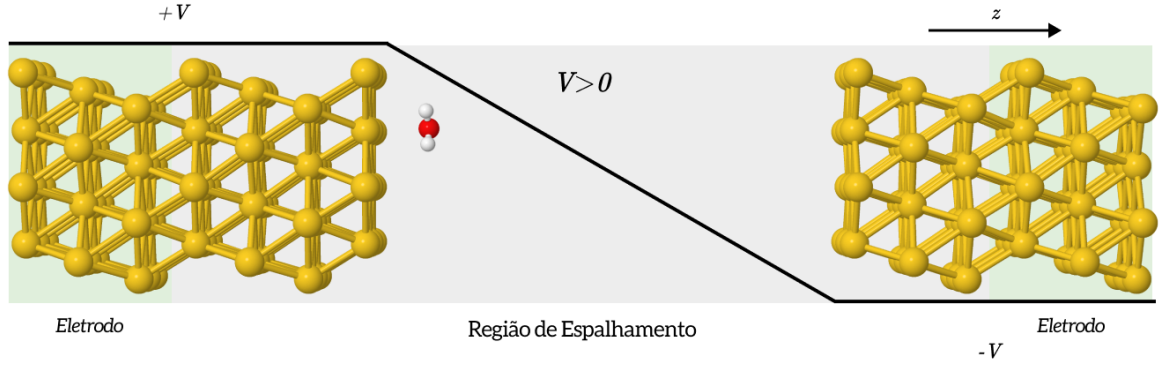
$$\mathcal{H} = (H_C^L + H_C^R) + (H_T^L + H_T^R) + H_M \quad (2.1)$$

$$H_C^\alpha = \sum_n E_{n\alpha} d_{n\alpha}^\dagger d_{n\alpha} \quad (2.2)$$

$$H_T^\alpha = \sum_{n,k} (V_{n\alpha,k} d_{n\alpha}^\dagger c_k + h.c) \quad (2.3)$$

$$H_M = H_M(\{c_k^\dagger\}; \{c_k\}) \quad (2.4)$$

Figura 2 – Ilustração do sistema utilizado para aplicar um potencial externo sobre a interface água/metal. Na Figura está ilustrado as regiões correspondentes aos eletrodos e região de espalhamento.



Fonte: compilação da autora

onde $d_{n\alpha}^\dagger$ e $d_{n\alpha}$ são operadores de criação e destruição de um elétron no eletrodo α no estado n , respectivamente; ao passo que os operadores c_k^\dagger/c_k criam/destroem um elétron no estado k da região de interação. Os elétrons do contato são considerados não interagentes, pois os eletrodos são metálicos e estão em equilíbrio termodinâmico. Os potenciais $V_{n\alpha,k}$ dependem das densidades de cargas que são determinadas por cálculos auto consistentes. A forma do hamiltoniano H_M depende do tipo de sistema que vai ser analisado.

Ao aplicar uma diferença de potencial, ocorre uma redistribuição de carga, logo é conveniente descrever o hamiltoniano em termos da densidade eletrônica. Assim, podemos descrever o sistema como uma matriz hamiltoniana e uma matriz de *overlap*. Para construir os hamiltonianos dos eletrodos, consideramos que cada célula unitária que os compõem interagem somente com os primeiros vizinhos, de modo que as matrizes do hamiltonianos dos eletrodos são dadas por:

$$\mathcal{H}_L = \begin{pmatrix} \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \dots & H_L^0 & H_L^1 & 0 & 0 \\ \dots & H_L^{1\dagger} & H_L^0 & H_L^1 & 0 \\ \dots & 0 & H_L^{1\dagger} & H_L^0 & H_L^1 \\ \dots & 0 & 0 & H_L^{1\dagger} & H_L^0 \end{pmatrix} \quad \mathcal{H}_R = \begin{pmatrix} H_R^0 & H_R^1 & 0 & 0 & \dots \\ H_R^{1\dagger} & H_R^0 & H_R^1 & 0 & \dots \\ 0 & H_R^{1\dagger} & H_R^0 & H_R^1 & \dots \\ 0 & 0 & H_R^{1\dagger} & H_R^0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (2.5)$$

onde o índice 0 representa a célula unitária e o índice 1 representa o acoplamento entre as células adjacentes; os subíndices R e L correspondem aos eletrodos esquerdos e direitos, respectivamente.

Para construir o hamiltoniano da região de espalhamento, adiciona-se à essa região algumas células unitárias dos eletrodos, a fim de garantir que a queda na diferença de potencial ocorra somente na parte central, de modo que a estrutura eletrônica dos eletrodos

não seja alterada. Assim o hamiltoniano \mathcal{H} do sistema completo é dado por:

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \\ \dots & H_L^0 & H_L^1 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ \dots & H_L^{1\dagger} & H_L^0 & H_{LM} & 0 & 0 & \dots \\ \dots & 0 & H_{ML} & H_M & H_{MR} & 0 & \dots \\ \dots & 0 & 0 & H_{RM} & H_R^1 & H_R^1 & \dots \\ \dots & 0 & 0 & 0 & H_L^{1\dagger} & H_R^0 & \dots \\ \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (2.6)$$

onde H_{LM} e H_{RM} representam o acoplamento dos eletrodos esquerdo e direito com a região de espalhamento, respectivamente. Essa matriz é infinita e não periódica.

Assim, para uma dada energia ε , o problema pode ser escrito em termos da função de Green retardada:

$$(\varepsilon \mathcal{S} - \mathcal{H})G^r(\varepsilon) = \mathbb{1} \quad (2.7)$$

com \mathcal{S} a matriz de overlap que segue a mesma convenção dos elementos de \mathcal{H}^* . A expressão acima pode ser reescrita em termos dos hamiltonianos dos eletrodos da seguinte forma:

$$\begin{pmatrix} \varepsilon \mathcal{S}_L - \mathcal{H}_L & \varepsilon \mathcal{S}_{LM} - \mathcal{H}_{LM} & 0 \\ \varepsilon \mathcal{S}_{ML} - \mathcal{H}_{ML} & \varepsilon \mathcal{S}_M - H_M & \varepsilon \mathcal{S}_{MR} - \mathcal{H}_{MR} \\ 0 & \varepsilon \mathcal{S}_{RM} - \mathcal{H}_{RM} & \varepsilon \mathcal{S}_R - \mathcal{H}_R \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G_L^r & G_{LM}^r & G_{LR}^r \\ G_{ML}^r & G_M^r & G_{MR}^r \\ G_{RL}^r & G_{RM}^r & G_R^r \end{pmatrix} = \mathbb{1} \quad (2.8)$$

Como foram introduzidas no hamiltoniano da região de espalhamento algumas células unitárias dos eletrodos, essa região sentirá o efeito da interação com os eletrodos da mesma forma se tivéssemos considerando o sistema completo e com a vantagem de lidar com matrizes de dimensões finitas.

Assim, a partir da Equação (2.6) podemos obter a função de Green correspondente à região de espalhamento:

$$G_M^r = (\varepsilon \mathcal{S}_M - H_M - \Sigma_L^r - \Sigma_R^r)^{-1} \quad (2.9)$$

onde Σ_L^r e Σ_R^r são as autoenergias dos eletrodos esquerdo e direito, respectivamente, e são dadas por:

$$\Sigma_L^r = (\varepsilon \mathcal{S}_{ML} - \mathcal{H}_{ML})(\varepsilon \mathcal{S}_L - \mathcal{H}_L)^{-1}(\varepsilon \mathcal{S}_{LM} - \mathcal{H}_{LM}) \quad (2.10)$$

$$\Sigma_R^r = (\varepsilon \mathcal{S}_{MR} - \mathcal{H}_{MR})(\varepsilon \mathcal{S}_R - \mathcal{H}_R)^{-1}(\varepsilon \mathcal{S}_{RM} - \mathcal{H}_{RM}) \quad (2.11)$$

*A convenção adotada é a de que as letras caligráficas \mathcal{H} e \mathcal{S} representam matrizes infinitas e H e S matrizes finitas

Assim, o desafio passa a ser o cálculo das autoenergias dos eletrodos, pois esses envolvem a manipulação de matrizes de dimensões infinitas. No entanto, os acoplamentos dos eletrodos à região de espalhamento (H_{LM} e H_{RM}) possuem como termos não nulos o bloco adjacente a esta região, cujas dimensões são da ordem da célula unitária do eletrodo. Esses elementos são obtidos por métodos semianalíticos ou por métodos recursivos [50, 51].

Até aqui obtemos o função de Green de um sistema aberto fora do equilíbrio, onde *a priori* os hamiltonianos do sistema eram conhecidos. Por outro lado, o caso em que a dependência funcional do hamiltoniano com a densidade de carga $n(\mathbf{r})$ é conhecida constitui o caso mais comum em DFT, ou seja $\mathcal{H} = \mathcal{H}[n]$. Isso ocorre pois essa dependência é obtida por meio de cálculos padrões de estrutura eletrônica, onde não se tem potencial externo. Assim, na situação de equilíbrio e sem potencial aplicado, os eletrodos são tratados como reservatórios de carga, cujo potencial químico é μ_0 dado pelo cálculo de bulk do metal.

Ao aplicar o potencial externo V sobre o sistema, ocorrem mudanças na polarização e na carga superficial da região de espalhamento. Essas mudanças alteram apenas a parte de espalhamento, de modo que a densidade de carga e os termos do hamiltoniano do eletrodo não são modificados. Assim, o efeito do potencial externo é um *shift* na energia e o hamiltoniano do sistema completo é dado por:

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} \mathcal{H}_L + \mathcal{S}_L \frac{eV}{2} & \mathcal{H}_{LM} & 0 \\ \mathcal{H}_{ML} & H_M & \mathcal{H}_{MR} \\ 0 & \mathcal{H}_{RM} & \mathcal{H}_R - \mathcal{S}_R \frac{eV}{2} \end{pmatrix} \quad (2.12)$$

Onde nesse caso, $H_M = H_M[n]$ corresponde à Hamiltoniana de Kohn-Sham e a Função de Green que descreve a região de espalhamento do sistema fora do equilíbrio continua sendo a Equação (2.9). Os demais observáveis do sistema são calculados por recorrência, e em particular a matriz densidade é obtida por:

$$D_{\mu\nu} = \int_{-\infty}^{\infty} dE \left[\rho_{\mu\nu}^L f(E - \mu_L) + \rho_{\mu\nu}^R f(E - \mu_r) \right] \quad (2.13)$$

onde os índices μ e ν correspondem aos estados eletrônicos da região de espalhamento, μ_L e μ_r são os potenciais eletroquímicos dos eletrodos que definem o potencial externo $V = \mu_l - \mu_r$ e são definidos por: $\mu_{L/R} = \mu_0 \pm V/2$; $f(E)$ é função de Fermi para uma dada temperatura T :

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{E/kT}}$$

Por fim, $\rho^{L/R}$ são as matrizes de densidade espectral correspondente aos eletrodos:

$$\rho^{L/R} = G(E) \Gamma_{L/R}(E) G^\dagger(E) \quad (2.14)$$

$$\text{onde,} \quad \Gamma_{L/R} = \frac{i}{\pi} \left[\Sigma_{L/R}(E) - \Sigma_{L/R}^\dagger(E) \right] \quad (2.15)$$

O efeito do potencial externo aplicado ao sistema é introduzido a partir das diferenças entre as estruturas eletrônicas dos eletrodos, isto é, a partir da diferença entre os respectivos potenciais químicos μ_L e μ_R . Assim, no equilíbrio ($V=0$) tem-se que funções de distribuição de Fermi dos dois eletrodos são iguais $\mu_L = \mu_R$, de modo que as autofunções podem ser reescritas por:

$$\Sigma = -\frac{1}{2}[G^{-1} - \epsilon S_M + H_M] \quad (2.16)$$

Então, no equilíbrio:

$$\begin{aligned} G(E)\Gamma(E)G^\dagger(E) &= iG[\Sigma - \Sigma^\dagger]G^\dagger \\ &= \frac{i}{2}G[(G)^{-1} - (G^\dagger)^{-1}]G^\dagger \\ &= -\text{Im}\{G\} \end{aligned} \quad (2.17)$$

Isso permite reescrever a matriz densidade $D_{\mu\nu}$ como uma soma da contribuição no equilíbrio e fora $D_{\mu\nu} = D_{eq} + D_{neq}$, onde:

$$D_{eq} = -\frac{1}{\pi} \int dE \text{Im}\{G(E)\} f(E - \mu) \quad (2.18)$$

$$D_{neq} = -\frac{1}{2\pi} \int dE G(E)\Gamma_R G(E)^\dagger [f(E - \mu_R) - f(E - \mu_L)] \quad (2.19)$$

A integral na parte fora do equilíbrio é limitada pela subtração das funções de Fermi dos eletrodos $f(E - \mu_L)$ e $f(E - \mu_R)$ e pode ser calculada no eixo real, ao passo que a matriz no equilíbrio é resolvida por meio do Teorema dos Resíduos no plano complexo. Isso é feito, pois, a função de Green possui polos no eixo de energia real e se comporta de forma irregular. Assim, se torna mais conveniente resolver a integral no plano complexo onde a função de Green é analítica e suave, além de que para resolver a integral basta escolher um contorno que compreenda os polos da função de Fermi[†] $z_j = \mu_L + i(2j + 1)\pi k_B T$. [52]

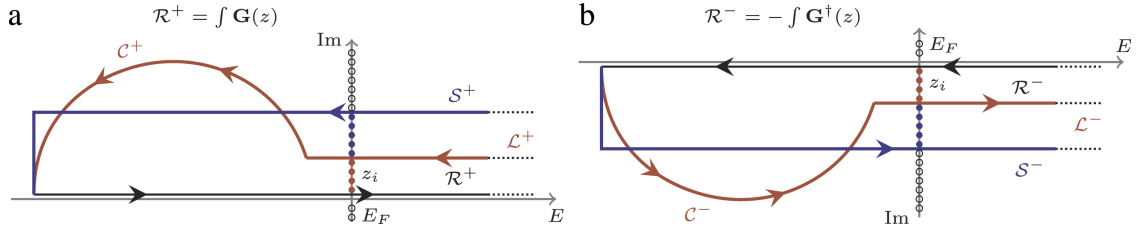
Na Figura 3 estão ilustrados os contornos utilizados para calcular a integral, onde tem-se um contorno sobre o eixo real e outros dois contornos matematicamente equivalentes: circular (linha vermelha) e quadrado (linha azul). O contorno no plano complexo superior é usado para calcular $G(E)$ e no plano inferior para calcular G^\dagger ; esses contornos são limitados no lado esquerdo pela menor energia do estado ocupado. Após definir os contornos, essas integrais são resolvidas por métodos de quadraturas[‡] que dependem de parâmetros tais como o número de polos (z_i) e pontos nos respectivos contornos. Numericamente, a parte fora do equilíbrio é mais cara de se calcular devido ao produto de matriz triplo $G(E)\Gamma_R G(E)^\dagger$ e que pode ser resolvido pelos algoritmos de inversão de matriz[§]. [53]

[†]Os polos z_j da função de Fermi são dados por: $e^{\frac{z_j - \mu_L}{k_B T}} = -1 \Rightarrow z_j = \mu_L + i(2j + 1)\pi k_B T$

[‡]Exemplos de métodos de quadratura: Newton-Cotes, polinômios de Legendre, Gauss-Fermi e Tanh-Sinh.

[§]Exemplos de algoritmos de inversão de matriz: LAPCK, MUMPS ou *Block-tri-diagonal (BTD)*.

Figura 3 – Contornos utilizados para matriz densidade no equilíbrio nos planos complexos superior (a) e inferior (b). A linha preta representa o contorno sobre o eixo real \mathcal{R} , a linha azul o contorno quadrado \mathcal{S} e vermelho o circular \mathcal{L} e \mathcal{C} .



Fonte: Papior et al. [53].

Por fim, o formalismo de NEGF+DFT pode ser encontrado no código *Siesta* através da implementação do *Transiesta* [53–55]. A primeira versão do *Transiesta* foi publicada em 2002 e atualmente tem se destacado pela eficiência computacional, acurácia da estrutura eletrônica e flexibilidade de simular situações experimentais realísticas, tais como a inclusão de defeitos em transporte eletrônico, a possibilidade de usar $N > 1$ eletrodos e o cálculo de forças atômicas fora do equilíbrio. Essas e outras melhorias constituíram o cerne das recentes modificações que o tem colocado em posição de destaque em simulações computacionais de transporte eletrônico [56].

2.2.1 Cálculo de Força Fora do Equilíbrio

No estado fundamental e em sistemas independente do tempo, as forças que agem no núcleo de moléculas e sólidos podem ser obtidas pelo Teorema de Hellmann-Feynman (HF) [57] [58]. Esse teorema estabelece que, dado uma hamiltoniana dependente de um parâmetro λ e sendo Ψ quadrado integrável, então, a força generalizada equivale à derivada da energia total em relação ao parâmetro λ (Equação 2.20). Esse teorema é válido tanto para funções de onda exatas ou expandidas em uma base finita.

$$\mathbf{F} = -\frac{dE}{d\lambda} = -\underbrace{\left\langle \Psi \left| \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right| \Psi \right\rangle}_{\text{Força HF}} \bigg/ \langle \Psi | \Psi \rangle - \underbrace{\left[\left\langle \Psi \left| H - E \right| \frac{\partial \Psi}{\partial \lambda} \right\rangle - \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial \lambda} \left| H - E \right| \Psi \right\rangle \right]}_{\text{Força de Pulay}} \bigg/ \langle \Psi | \Psi \rangle \quad (2.20)$$

Onde, para Ψ exato[¶] a expressão se reduz à Força de HF e para uma base finita é acrescentado a correção de *Pulay*. Para sistemas dependentes do tempo, $\Phi = \Phi(t, \mathbf{r})$,

[¶]A forma convencional do teorema de HF é válido para funções de onda exatas ou expandidas em uma base finita, desde que: (a) as funções de base não dependam de λ ou (b) a derivada da base em relação a λ também faça parte da base. Essas regras são conhecidas por *Condições de Hurley*.

Ventra e Pantelides [59] propuseram uma definição mais geral do teorema de HF:

$$\begin{aligned} \mathbf{F} = -i\hbar \frac{d}{dt} \left\langle \Phi \left| \frac{\partial}{\partial \lambda} \right| \Phi \right\rangle &= - \left\langle \Phi \left| \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right| \Phi \right\rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle \\ &- \left[\left\langle \frac{\partial \Phi}{\partial \lambda} \left| H - i \frac{\partial}{\partial t} \right| \Phi \right\rangle + \left\langle \Phi \left| H + i \frac{\partial}{\partial t} \right| \frac{\partial \Phi}{\partial \lambda} \right\rangle \right] / \langle \Psi | \Psi \rangle \end{aligned} \quad (2.21)$$

Essa formulação é mais geral e vale para problemas de mecânica quântica fora do equilíbrio com estados estacionários, onde $|\Phi\rangle = e^{-iEt/\hbar} |\Psi\rangle$. Assim, considerando o parâmetro $\lambda = \mathbf{R}_I$ como a posição atômica do núcleo, então a Equação (2.21) se reduz a:

$$\mathbf{F}_I = - \frac{\partial \langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\partial \mathbf{R}_I} \quad (2.22)$$

Considerando que na DFT, o estado fundamental de energia é bem definido, de modo que as forças podem ser calculadas como a derivada da energia total com respeito à posição atômica \mathbf{R}_I . Além disso, a força pode ser separada em duas contribuições:

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}_{BS} + \mathbf{F}_C \quad (2.23)$$

onde $\mathbf{F}_{BS} = -\frac{\partial E_{BS}}{\partial \mathbf{R}_I}$ corresponde à contribuição das energias das estruturas de banda e \mathbf{F}_C inclui as demais contribuições. Assim, considerando a equação de Kohn-Sham (Eq. (1.21)), o termo \mathbf{F}_{BS} equivale a:

$$\mathbf{F}^{BS} = - \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} \frac{\partial H_{\mu\nu}}{\partial \mathbf{R}} + \Omega_{\mu\nu} \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial \mathbf{R}} \quad (2.24)$$

onde $D_{\mu\nu}$ é a matriz densidade no equilíbrio e obtida por auto consistência e $\Omega_{\mu\nu}$ é a matriz densidade de energia:

$$\Omega_{\mu\nu} = \sum_i E_i f(E_i) \Psi_{i\mu} \Psi_{i\nu}$$

Como a Equação (2.22) é equivalente à (2.20), e a partir dela a expressão (2.23) é obtida, logo ela também é válida para o caso de transporte eletrônico com estado estacionário. Portanto, os termos $D_{\mu\nu}$ e $\Sigma_{\mu\nu}$ podem ser substituídos pelos equivalentes fora do equilíbrio, permitindo assim, calcular as forças atômicas no âmbito do formalismo NEGF+DFT. [60]

3 Metodologia

O estudo da interface água metal foi dividido em duas etapas de simulações computacionais atomísticas: cálculos no equilíbrio e cálculos fora do equilíbrio. A primeira etapa foi realizada no código *Siesta* [61] e os cálculos envolvendo a aplicação de um potencial externo sobre a interface foram realizados no código *Transiesta* [53–55] que está baseado no *Siesta*. Os elétrons do caroço foram descritos por pseudopotenciais definidos a partir do Método da Norma Conservada de *Troullier-Martins*. Os elétrons de valência foram expandidos em bases locais *duplo-zeta polarizadas* (DZP)*. Em relação aos funcionais de troca e correlação, foram utilizados os funcionais PBE [30] e VDW-BH [36].

Na primeira etapa, foi investigado a adsorção de duas estruturas de água, monômero e camada, sobre superfícies metálicas de Pd(111). Em particular, foi realizado primeiramente uma análise sistemática sobre parâmetros fundamentais em um cálculo atomístico, tais como a base atômica, o pseudopotencial, o funcional de troca e correlação, o tamanho da célula unitária e a quantidade de pontos k. Em seguida, foram investigadas as interações entre a água e o metal, além das interações do tipo água-água, através da minimização do sistema. Para isso, utilizou-se o algoritmo de otimização *Gradiente Conjugado* com o critério de convergência para a força de $0.005 \text{ eV}/\text{\AA}$ para os monômeros com orientações perpendiculares à superfície (*down* e *up*) e camadas de água; para o monômero orientado paralelamente ao metal (*flat*) o critério foi de $0.001 \text{ eV}/\text{\AA}$. O espaçamento da malha no espaço real foi de 500 Ryd. Uma vez obtida as coordenadas minimizadas, analisou-se a estabilidade das estruturas adsorvidas através das medidas geométricas, energias de adsorção e modos normais de vibração.

Na segunda parte, utilizamos o formalismo de NEGF com DFT para aplicar uma diferença de potencial à interface água/metal, cujas superfícies metálicas foram o Pd(111) e Au(111). Por meio dessa metodologia, analisamos como as propriedades eletrônicas e vibracionais – obtidas anteriormente para o sistema em equilíbrio – são modificadas na presença de um potencial externo. Nessa abordagem o sistema contendo a região central e os eletrodos metálicos se encontram fora do equilíbrio termodinâmico e os eletrodos são tratados como semi-infinitos. Em relação à superfície metálica de Au, os eletrodos construídos possuíam 3 camadas com 12 átomos em cada camada ao passo que, para o sistema constituído de Pd, os eletrodos eram compostos por 6 camadas. Essa diferença no número de camadas é devido ao tamanho da base necessária para descrever o Pd. As superfícies metálicas eram separadas a fim de minimizar as interações por um vácuo de 20 \AA no caso do eletrodo de Au e 25 \AA para o Pd.

*Mais detalhes sobre expansões em bases atômicas localizadas e utilização de pseudopotenciais estão descritos no Apêndice B.

Devido à sensibilidade em descrever o sistema fora do equilíbrio é necessário minimizá-lo, primeiramente, por meio de um cálculo periódico no equilíbrio até atingir o critério de força de $0.005 \text{ eV}/\text{\AA}$ - como esquematizado na Figura 4. Uma vez minimizado o sistema, iniciavam-se os cálculos fora do equilíbrio obtendo-se a matriz hamiltoniana e de overlap dos eletrodos por meio de um cálculo de *bulk*. Com isso, determinava-se a correção do potencial de Hartree necessário para alinhar o potencial do sistema completo com os eletrodos. Essas foram as etapas preliminares realizadas para as superfícies metálicas de Au e Pd, nos quais eram adsorvidos uma molécula ou uma camada de água.

Em seguida, o sistema era minimizado na situação fora do equilíbrio com o potencial externo de 0.0 eV aplicado. Isso permitiu comparar as diferenças provocadas na interface água/metal ao descrever o metal como semi-infinito ou finito e periódico. Após essa etapa, o sistema era minimizado com o potencial externo sendo aplicado e variando entre -5 eV a 5 eV . Com as coordenadas minimizadas, os modos normais de vibração eram calculados pelo método de diferenças finitas [62]. A presença de possíveis transferências de carga entre a água e o metal, bem como as interações existentes foram estudadas por meio da diferença de densidade de carga entre o potencial aplicado e o potencial igual a 0.0 eV .

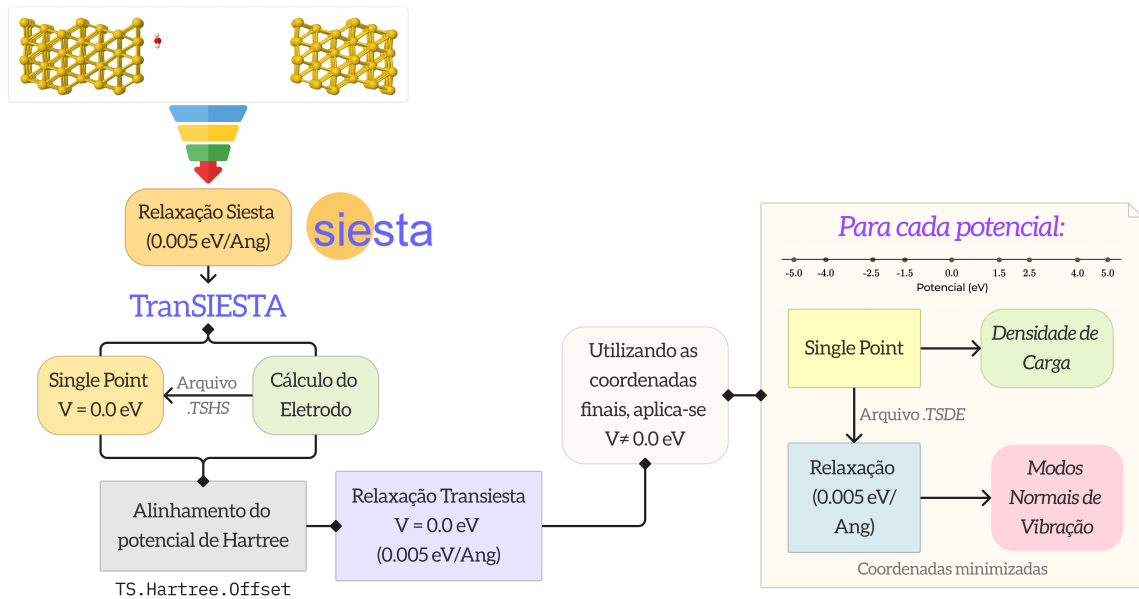


Figura 4 – Fluxograma ilustrando o processo utilizado para estudar a interface água/metal no código Transiesta. Fonte: compilação da autora.

Parte II

Resultados e Discussões

Referências

- 1 NØRSKOV, J. K. et al. Towards the computational design of solid catalysts. *Nature Chemistry*, v. 1, n. 1, p. 37–46, Apr 2009. ISSN 1755-4349. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/nchem.121>. 4
- 2 FILHOL, J.-S.; NEUROCK, M. Elucidation of the electrochemical activation of water over pd by first principles. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 45, n. 3, p. 402–406, 2006. 4, 17, 59
- 3 CARRASCO, J.; HODGSON, A.; MICHAELIDES, A. A molecular perspective of water at metal interfaces. *Nature Materials*, v. 11, n. 8, p. 667–674, Aug 2012. ISSN 1476-4660. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/nmat3354>. 4, 42
- 4 DARBY, M. T.; CUCINOTTA, C. S. The role of water at electrified metal-water interfaces unravelled from first principles. *Current Opinion in Electrochemistry*, v. 36, p. 101118, 2022. ISSN 2451-9103. 4
- 5 STUVE, E. M. Ionization of water in interfacial electric fields: An electrochemical view. *Chemical Physics Letters*, v. 519-520, p. 1–17, 2012. ISSN 0009-2614. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261411011511>. 4
- 6 BJÖRNEHOLM, O. et al. Water at interfaces. *Chemical Reviews*, American Chemical Society, v. 116, n. 13, p. 7698–7726, Jul 2016. ISSN 0009-2665. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00045>. 4, 15, 45
- 7 HODGSON, A.; HAQ, S. Water adsorption and the wetting of metal surfaces. *Surface Science Reports*, v. 64, n. 9, p. 381–451, 2009. ISSN 0167-5729. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167572909000405>. 4
- 8 MICHAELIDES, A.; ALAVI, A.; KING, D. A. Insight into h₂O-ice adsorption and dissociation on metal surfaces from first-principles simulations. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 69, p. 113404, Mar 2004. 4, 44
- 9 MENG, S.; WANG, E. G.; GAO, S. Water adsorption on metal surfaces: A general picture from density functional theory studies. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 69, p. 195404, May 2004. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.69.195404>. 4, 30, 33, 35, 38, 44, 47, 48, 60, 65
- 10 VELASCO-VELEZ, J.-J. et al. The structure of interfacial water on gold electrodes studied by x-ray absorption spectroscopy. American Association for the Advancement of Science (AAAS), v. 346, n. 6211, p. 831–834. 4, 15
- 11 TONEY, M. F. et al. Voltage-dependent ordering of water molecules at an electrode–electrolyte interface. Springer Science and Business Media LLC, v. 368, n. 6470, p. 444–446. 4, 15
- 12 NIHONYANAGI, S. et al. Potential-dependent structure of the interfacial water on the gold electrode. Elsevier BV, v. 573, n. 1, p. 11–16. 4, 5, 15, 16

- 13 NOGUCHI, H.; OKADA, T.; UOSAKI, K. Molecular structure at electrode/electrolyte solution interfaces related to electrocatalysis. *Royal Society of Chemistry (RSC)*, v. 140, p. 125–137. 4, 5, 15, 16
- 14 LIU, W.-T.; SHEN, Y. R. In situ sum-frequency vibrational spectroscopy of electrochemical interfaces with surface plasmon resonance. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 111, n. 4, p. 1293–1297. 4, 15
- 15 TONG, Y. et al. Hydrophobic water probed experimentally at the gold electrode/aqueous interface. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 56, n. 15, p. 4211–4214, 2017. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.201612183>>. 4, 5, 15, 16
- 16 ATAKA, K. ichi; YOTSUYANAGI, T.; OSAWA, M. Potential-dependent reorientation of water molecules at an electrode/electrolyte interface studied by surface-enhanced infrared absorption spectroscopy. *American Chemical Society (ACS)*, v. 100, n. 25, p. 10664–10672. 4, 5, 15, 16
- 17 LI, C.-Y. et al. In situ probing electrified interfacial water structures at atomically flat surfaces. *Springer Science and Business Media LLC*, v. 18, n. 7, p. 697–701. 4, 15
- 18 LE, J. et al. Theoretical insight into the vibrational spectra of metal–water interfaces from density functional theory based molecular dynamics. *Royal Society of Chemistry (RSC)*, v. 20, n. 17, p. 11554–11558. 5, 16
- 19 DARBY, M. T.; CUCINOTTA, C. S. The role of water at electrified metal-water interfaces unravelled from first principles. *Current Opinion in Electrochemistry*, Elsevier, v. 36, p. 101118, dec 2022. ISSN 24519103. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2451910322001831>>. 5, 15, 16, 17
- 20 PEDROZA, L. S. et al. Bias-dependent local structure of water molecules at a metallic interface. *Chem. Sci.*, The Royal Society of Chemistry, v. 9, p. 62–69, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C7SC02208E>>. 5, 17, 18, 54, 55, 63
- 21 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, APS, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964. 9
- 22 BURKE, K. *The ABC of DFT*. [S.l.]: Rutgers University, 2007. 9, 12, 14, 85, 86, 89
- 23 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 140, p. A1133–A1138, Nov 1965. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>>. 10, 12, 13
- 24 PEDROZA, A. C. *Teoria do Funcional da Densidade - Uma Possível Solução para o Problema de Muitos Elétrons da Mecânica Quântica*. 2016. 11, 13, 14, 87, 89
- 25 POSTNIKOV, A. Total energy as functional of electron density. *Lectures on the Density Functional Theory*, 2007. Disponível em: <<https://www.home.uni-osnabrueck.de/apostnik/Lectures/DFT-3.pdf>>. 12
- 26 FAZZIO, A.; VIANNA, J. D. M.; CANUTO, S. *Teoria quântica de moléculas e sólidos: simulação computacional*. [S.l.]: Livraria da Física, 2004. ISBN 9788588325166. 12, 88

- 27 CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 45, p. 566–569, Aug 1980. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.45.566>>. 12, 88
- 28 MORGON, N. H.; CUSTODIO, R. Teoria do funcional de densidade. *Química Nova*, v. 18, n. 1, p. 44–55, 1995. 13
- 29 CAPELLE, K. A bird's-eye view of density-functional theory. *Brazilian Journal of Physics*, scielo, v. 36, p. 1318–1343, 12 2006. ISSN 0103-9733. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-97332006000700035&nrm=iso>. 13
- 30 PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 77, p. 3865–3868, Oct 1996. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.3865>>. 13, 25, 31, 89, 100
- 31 BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*, American Physical Society, v. 38, p. 3098–3100, Sep 1988. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.38.3098>>. 13, 89
- 32 LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 37, p. 785–789, Jan 1988. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.37.785>>. 13, 89
- 33 KLIMES, J.; BOWLER, D. R.; MICHAELIDES, A. Van der waals density functionals applied to solids. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 83, p. 195131, May 2011. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.83.195131>>. 14
- 34 HERMANN, J.; DISTASIO, R.; TKATCHENKO, A. First-principles models for van der waals interactions in molecules and materials: Concepts, theory, and applications. *Chemical reviews*, v. 117, 03 2017. 14
- 35 DION, M. et al. Van der waals density functional for general geometries. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 92, p. 246401, Jun 2004. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.92.246401>>. 14, 33, 90, 96, 97
- 36 BERLAND, K.; HYLDGAARD, P. Exchange functional that tests the robustness of the plasmon description of the van der waals density functional. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 89, p. 035412, Jan 2014. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.89.035412>>. 14, 25, 31, 90, 100, 102
- 37 SUNDARARAMAN, R.; VIGIL-FOWLER, D.; SCHWARZ, K. Improving the accuracy of atomistic simulations of the electrochemical interface. *Chemical Reviews*, v. 122, n. 12, p. 10651–10674, 2022. PMID: 35522135. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00800>>. 15
- 38 MAGNUSSEN, O. M.; GROß, A. Toward an atomic-scale understanding of electrochemical interface structure and dynamics. *Journal of the American Chemical Society*, v. 141, n. 12, p. 4777–4790, 2019. PMID: 30768905. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jacs.8b13188>>. 16

- 39 SCHWARZ, K.; SUNDARARAMAN, R. The electrochemical interface in first-principles calculations. *Surface Science Reports*, v. 75, n. 2, p. 100492, 2020. ISSN 0167-5729. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167572920300133>>. 17
- 40 SAKONG, S.; GROß, A. The electric double layer at metal-water interfaces revisited based on a charge polarization scheme. *The Journal of Chemical Physics*, v. 149, n. 8, p. 084705, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.5040056>>. 17
- 41 REHL, B. et al. Water structure in the electrical double layer and the contributions to the total interfacial potential at different surface charge densities. *Journal of the American Chemical Society*, v. 144, n. 36, p. 16338–16349, 2022. PMID: 36042195. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jacs.2c01830>>. 17
- 42 GOLDSMITH, Z. K.; ANDRADE, M. F. C.; SELLONI, A. Effects of applied voltage on water at a gold electrode interface from ab initio molecular dynamics. *Chem. Sci.*, The Royal Society of Chemistry, v. 12, p. 5865–5873, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/D1SC00354B>>. 17
- 43 SIEPMANN, J. I.; SPRIK, M. Influence of surface topology and electrostatic potential on water/electrode systems. *The Journal of Chemical Physics*, v. 102, n. 1, p. 511–524, 1995. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.469429>>. 17
- 44 TAYLOR, C. D. et al. First principles reaction modeling of the electrochemical interface: Consideration and calculation of a tunable surface potential from atomic and electronic structure. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 73, p. 165402, Apr 2006. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.73.165402>>. 17
- 45 ROSSMEISL, J. et al. Calculated phase diagrams for the electrochemical oxidation and reduction of water over pt(111). *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, n. 43, p. 21833–21839, 2006. PMID: 17064147. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp0631735>>. 17
- 46 SKÚLASON, E. et al. Density functional theory calculations for the hydrogen evolution reaction in an electrochemical double layer on the pt(111) electrode. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, The Royal Society of Chemistry, v. 9, p. 3241–3250, 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/B700099E>>. 17
- 47 SAKONG, S. et al. Density functional theory study of the electrochemical interface between a pt electrode and an aqueous electrolyte using an implicit solvent method. *The Journal of Chemical Physics*, v. 142, n. 23, p. 234107, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.4922615>>. 17
- 48 KASTLUNGER, G.; LINDGREN, P.; PETERSON, A. A. Controlled-potential simulation of elementary electrochemical reactions: Proton discharge on metal surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 122, n. 24, p. 12771–12781, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b02465>>. 17
- 49 BONNET, N. et al. First-principles molecular dynamics at a constant electrode potential. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 109, p. 266101, Dec 2012. 17

- 50 ROCHA, A. R. et al. Towards molecular spintronics. *Nature Materials*, v. 4, n. 4, p. 335–339, abr. 2005. ISSN 1476-4660. Disponível em: <<https://www.nature.com/articles/nmat1349>>. 21
- 51 ROCHA, A. R. et al. Spin and molecular electronics in atomically generated orbital landscapes. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 73, p. 085414, Feb 2006. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.73.085414>>. 21
- 52 MENDONÇA, P. B. *Estudo da influência de modos vibracionais localizados nas propriedades de transporte de cargas em sistemas de escala nanométrica*. Tese (Doutorado). Disponível em: <<https://doi.org/10.11606/t.43.2014.tde-24112014-153428>>. 22
- 53 PAPIOR, N. et al. Improvements on non-equilibrium and transport green function techniques: The next-generation transiesta. *Computer Physics Communications*, v. 212, p. 8–24, 2017. ISSN 0010-4655. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001046551630306X>>. 22, 23, 25
- 54 BRANDBYGE, M. et al. Density-functional method for nonequilibrium electron transport. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 65, p. 165401, Mar 2002. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.65.165401>>. 23, 25
- 55 PAPIOR, N. et al. Removing all periodic boundary conditions: Efficient nonequilibrium green's function calculations. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 100, p. 195417, Nov 2019. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.100.195417>>. 23, 25
- 56 GARCÍA, A. et al. Siesta: Recent developments and applications. *The Journal of Chemical Physics*, v. 152, n. 20, p. 204108, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/5.0005077>>. 23
- 57 FEYNMAN, R. P. Forces in molecules. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 56, p. 340–343, Aug 1939. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.56.340>>. 23
- 58 SCHMIDT, O. Einführung in die quantenchemie. von hans hellmann. verlag von franz deuticke 1937. gr.-8, 350 s. preis geh. rm 20.–, geb. rm 22.–. *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*, v. 44, n. 4, p. 284–284, 1938. 23
- 59 VENTRA, M. D.; PANTELIDES, S. T. Hellmann-feynman theorem and the definition of forces in quantum time-dependent and transport problems. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 61, p. 16207–16212, Jun 2000. 24
- 60 ZHANG, R. et al. Current-induced energy barrier suppression for electromigration from first principles. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 84, p. 085445, Aug 2011. 24
- 61 SOLER, J. M. et al. The SIESTA method for ab-initio order-n materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 14, n. 11, p. 2745–2779, mar 2002. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088%2F0953-8984%2F14%2F11%2F302>>. 25, 100
- 62 PARLINSKI, K. Phonons calculated from first-principles. *EDP Sciences*, v. 12, p. 161–166. 26

- 63 MICHAELIDES, A. et al. General model for water monomer adsorption on close-packed transition and noble metal surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 90, p. 216102, May 2003. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.90.216102>>. 30, 33, 34, 35, 38, 60
- 64 MITSUI, T. et al. Water diffusion and clustering on pd(111). *Science*, v. 297, n. 5588, p. 1850–1852, 2002. Disponível em: <<https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.1075095>>. 30
- 65 MORGENSTERN, K.; RIEDER, K.-H. Formation of the cyclic ice hexamer via excitation of vibrational molecular modes by the scanning tunneling microscope. *The Journal of Chemical Physics*, v. 116, n. 13, p. 5746–5752, 2002. 30
- 66 MORGENSTERN, M.; MICHELY, T.; COMSA, G. Anisotropy in the adsorption of h₂o at low coordination sites on pt(111). *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 77, p. 703–706, Jul 1996. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.703>>. 30
- 67 POISSIER, A.; GANESHAN, S.; FERNÁNDEZ-SERRA, M. V. The role of hydrogen bonding in water–metal interactions. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, The Royal Society of Chemistry, v. 13, p. 3375–3384, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C0CP00994F>>. 31, 33, 36, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 100, 101, 103
- 68 MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 13, p. 5188–5192, Jun 1976. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.13.5188>>. 31, 35, 100
- 69 CARRASCO, J.; KLIMEŠ, J.; MICHAELIDES, A. The role of van der waals forces in water adsorption on metals. *The Journal of Chemical Physics*, v. 138, n. 2, p. 024708, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.4773901>>. 32, 35, 37, 101
- 70 PERDEW, J. P. et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 46, p. 6671–6687, Sep 1992. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.46.6671>>. 34
- 71 BENEDICT, W. S.; GAILAR, N.; PLYLER, E. K. Rotation-vibration spectra of deuterated water vapor. *The Journal of Chemical Physics*, v. 24, n. 6, p. 1139–1165, 1956. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1742731>>. 35
- 72 MICHAELIDES, A. Density functional theory simulations of water-metal interfaces: Waltzing waters, a novel 2D ice phase, and more. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, v. 85, n. 4, p. 415–425, 2006. ISSN 09478396. 39
- 73 SEKI, T. et al. The bending mode of water: A powerful probe for hydrogen bond structure of aqueous systems. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 11, n. 19, p. 8459–8469, 2020. PMID: 32931284. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.0c01259>>. 38
- 74 TURSI, A. J.; NIXON, E. R. Matrix-isolation study of the water dimer in solid nitrogen. *The Journal of Chemical Physics*, v. 52, n. 3, p. 1521–1528, 1970. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1673163>>. 40, 41, 48, 49

- 75 ADAMS, B. D.; CHEN, A. The role of palladium in a hydrogen economy. *Materials Today*, v. 14, n. 6, p. 282–289, 2011. ISSN 1369-7021. 52
- 76 BURKE, L. D. Scope for new applications for gold arising from the electrocatalytic behaviour of its metastable surface states. *Gold Bulletin*, v. 37, p. 125–135, 3 2004. ISSN 0017-1557. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/BF03215520>>. 52
- 77 GRDEŃ, M. et al. Electrochemical behaviour of palladium electrode: Oxidation, electrodisolution and ionic adsorption. *Electrochimica Acta*, v. 53, n. 26, p. 7583–7598, 2008. ISSN 0013-4686. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468608006889>>. 59
- 78 BOLZÁN, A.; MARTINS, M.; ARVÍA, A. The electrodisolution of base palladium in relation to the oxygen electroadsorption and electrodesorption in sulphuric acid solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, v. 172, n. 1, p. 221–233, 1984. ISSN 0022-0728. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022072884801886>>. 59
- 79 TATEISHI, N. et al. Electrochemical properties of ultra-fine palladium particles for adsorption and absorption of hydrogen in an aqueous hclo4 solution. *Electrochimica Acta*, v. 36, n. 7, p. 1235–1240, 1991. ISSN 0013-4686. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/001346869185114M>>. 59
- 80 FILHOL, J. S.; BOCQUET, M. L. Charge control of the water monolayer/Pd interface. *Chemical Physics Letters*, North-Holland, v. 438, n. 4-6, p. 203–207, apr 2007. ISSN 00092614. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009261407002783>>. 65
- 81 TOFFOLI, H. The many-body hamiltonian and the functional derivative - dft lectures. November 2012. Disponível em: <<http://www.physics.metu.edu.tr/~hande/teaching/741-lectures/lecture-03.pdf>>. 82, 84
- 82 ZETTILI, N. *Quantum Mechanics: concepts and applications*. 2nd. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, Ltd, 2009. ISBN 978-0-470-02678-6. 83
- 83 PEDROZA, A. C. Teoria de muitos elétrons. *Notas de Aula*, 2017. 83
- 84 PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 23, p. 5048–5079, May 1981. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.23.5048>>. 88
- 85 ALMBLADH, C.-O.; EKENBERG, U.; PEDROZA, A. C. Accuracy of the hartree-fock and local density approximations for electron densities: A study for light atoms. *Physica Scripta*, IOP Publishing, v. 28, n. 3, p. 389–393, sep 1983. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088%2F0031-8949%2F28%2F3%2F017>>. 88
- 86 PEDROZA, L. S. *Desenvolvimento de novas aproximações para simulações ab-initio*. Tese (Doutorado), 2010. 89
- 87 ODASHIMA, M.; CAPELLE, K. Empirical analysis of the lieb-oxford bound in ions and molecules. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 108, 11 2008. 89

- 88 PERDEW, J. P. et al. Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 100, p. 136406, Apr 2008. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.100.136406>>. 89
- 89 ZHANG, Y.; YANG, W. Comment on “generalized gradient approximation made simple”. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 80, p. 890–890, Jan 1998. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.80.890>>. 90
- 90 BYRON, F.; FULLER, R. *Mathematics of Classical and Quantum Physics*. [S.l.]: Dover Publications, 1992. v. 1-2. 229–232 p. ISBN 9780486671642. 92
- 91 POSTNIKOV, A. Thomas-fermi method. *Lectures on the Density Functional Theory*, v. 1, 2007. Disponível em: <<https://www.home.uni-osnabrueck.de/apostnik/Lectures/DFT-1.pdf>>. 92
- 92 POSTNIKOV, A. Practical implementation of dft and hf calculation schemes. *Lectures on the Density Functional Theory*, v. 4, 2007. Disponível em: <<https://www.home.uni-osnabrueck.de/apostnik/Lectures/DFT-4.pdf>>. 93, 94, 95, 96, 99
- 93 SLATER, J. C. Atomic shielding constants. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 36, p. 57–64, Jul 1930. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.36.57>>. 93
- 94 BOYS, S. F.; EGERTON, A. C. Electronic wave functions - i. a general method of calculation for the stationary states of any molecular system. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, v. 200, n. 1063, p. 542–554, 1950. Disponível em: <<https://royalsocietypublishing.org/doi/abs/10.1098/rspa.1950.0036>>. 94
- 95 JUNQUERA, J. et al. Numerical atomic orbitals for linear-scaling calculations. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 64, p. 235111, Nov 2001. 95
- 96 OLIVEIRA, A. J. S. *Estudos de diferentes pseudopotenciais de norma conservada em cálculo de espalhamento de elétrons por molécula*. 107 p. Tese (Doutorado) — Universidade Estadual de Campinas, 1997. 96
- 97 FERMI, E. Sopra lo spostamento per pressione delle righe elevate delle serie spettrali. *Il Nuovo Cimento*, Springer Science and Business Media LLC, v. 11, n. 3, p. 157–166, mar. 1934. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/bf02959829>>. 96
- 98 HELLMANN, H. A new approximation method in the problem of many electrons. *The Journal of Chemical Physics*, v. 3, n. 1, p. 61–61, 1935. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1749559>>. 96
- 99 NOGUEIRA, F.; CASTRO, A.; MARQUES, M. A tutorial on density functional theory. *A Primer in Density Functional Theory*, v. 620, p. 218–256, 01 2008. 96, 98, 99
- 100 TOFFOLI, H. Lecture viii : The pseudopotential. November 2012. Disponível em: <<http://www.physics.metu.edu.tr/~hande/teaching/741-lectures/lecture-08.pdf>>. 96, 98
- 101 HAMANN, D. R.; SCHLÜTER, M.; CHIANG, C. Norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 43, p. 1494–1497, Nov 1979. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.43.1494>>. 98

- 102 TROULLIER, N.; MARTINS, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 43, p. 1993–2006, Jan 1991. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.43.1993>>. 99
- 103 RIVERO, P. et al. Systematic pseudopotentials from reference eigenvalue sets for dft calculations. *Computational Materials Science*, v. 98, p. 372–389, 2015. ISSN 0927-0256. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927025614007940>>. 100, 101
- 104 KITTEL, C.; MCEUEN, P.; SONS, J. W. . *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, Limited, 2018. ISBN 9781119454168. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=S3gAugEACAAJ>>. 101
- 105 LIU, B. et al. Effects of van der waals density functional corrections on trends in furfural adsorption and hydrogenation on close-packed transition metal surfaces. *Surface Science*, v. 622, p. 51–59, 2014. ISSN 0039-6028. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602813003518>>. 102
- 106 JUNQUERA, J.; COHEN, M. H.; RABE, K. M. Nanoscale smoothing and the analysis of interfacial charge and dipolar densities. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 19, n. 21, p. 213203, may 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088%2F0953-8984%2F19%2F21%2F213203>>. 104
- 107 TRAN, R. et al. Anisotropic work function of elemental crystals. *Surface Science*, v. 687, p. 48–55, 2019. ISSN 0039-6028. 104

Apêndices