

Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química da UFMG

Walber Gonçalves Guimarães Júnior

Propriedades termodinâmicas, estruturais e eletrônicas da hematita, goethita e ferridrita e o efeito das substituições isomórficas por alumínio nos processos de adsorção de água e arsenato revelados por cálculos DFT.

Belo Horizonte - MG

2021

UFMG/ICEX/DQ.1.474
T. 669

Walber Gonçalves Guimarães Junior

**Propriedades termodinâmicas, estruturais e eletrônicas da hematita,
goethita e ferridrita e o efeito das substituições isomórficas por
alumínio nos processos de adsorção de água e arsenato revelados por
cálculos DFT.**

Tese apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial do grau de Doutor em Ciências – Química.

Orientador: Prof. Hélio A. Duarte

Coorientador: Prof. Guilherme F. de Lima

Belo Horizonte - MG

2021

Ficha Catalográfica

G963p
2021
T
Guimarães Júnior, Walber Gonçalves
Propriedades termodinâmicas, estruturais e eletrônicas da hematita, goethita e ferridrita e o efeito das substituições isomórficas por alumínio nos processos de adsorção de água e arsenato revelados por cálculos DFT [manuscrito] / Walber Gonçalves Guimarães Júnior. 2021.

146 f. : il., gráfs., tabs.

Orientador: Hélio Anderson Duarte.

Coorientador: Guilherme Ferreira de Lima.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais - Departamento de Química.

Inclui bibliografia.

1. Físico-química - Teses. 2. Óxidos - Teses. 3. Adsorção - Teses. 4. Arsênio - Teses. 5. Funcionais de densidade - Teses. 6. Hematita - Teses. 7. Resíduos de arsênio - Teses. 8. Ouro - Minas e mineração - Teses. I. Duarte, Hélio Anderson, Orientador. II. Lima, Guilherme Ferreira de, Coorientador. III. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

UFMG
Programa de Pós-Graduação em Química
Departamento de Química - ICEX

The logo for the Chemistry Postgraduate Program at UFMG features a stylized green 'Q' with red and white molecular structures. Below it, the text "química" is written in a lowercase, sans-serif font, with "pós-graduação-ufmg" in a smaller font underneath.

química
pós-graduação-ufmg

"Propriedades Termodinâmicas, Estruturais e Eletrônicas da Hematita, Goethita e Ferridrita e o Efeito das Substituições Isomórficas por Alumínio nos Processos de Adsorção de Água e Arsenato Revelados por Cálculos DFT"

Walber Gonçalves Guimarães Junior

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Hélio Anderson Duarte – Orientador
UFMG

Prof. Guilherme Ferreira de Lima – Coorientador
UFMG

Prof. Willian Ricardo Rocha
UFMG

Prof. José Domingos Fabris
UFMG

Prof. Alexandre Amaral Leitão
UFJF

Prof. Juarez Lopes Ferreira da Silva
USP/SC

Belo Horizonte, 29 de outubro de 2021.



Documento assinado eletronicamente por **Helio Anderson Duarte**, Coordenador(a) de curso de pós-graduação, em 04/11/2021, às 13:07, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Alexandre Amaral Leitão**, Usuário Externo, em 04/11/2021, às 13:45, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Guilherme Ferreira de Lima**, Professor do Magistério Superior, em 05/11/2021, às 09:51, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Juarez Lopes Ferreira da Silva**, Usuário Externo, em 05/11/2021, às 13:52, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Jose Domingos Fabris**, Membro, em 06/11/2021, às 09:01, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Willian Ricardo Rocha**, Professor do Magistério Superior, em 10/11/2021, às 08:43, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1057885** e o código CRC **56D8FABF**.

Agradecimentos

Ao Professor Dr. Hélio A. Duarte (orientador) e ao Prof. Dr. Guilherme F. de Lima (coorientador) por abrirem para mim, não somente as portas do laboratório 161, mas também as janelas do conhecimento. Além de agradecer por acreditarem na minha capacidade de desenvolver o Doutorado. Também pela paciência, sugestões e discussões e principalmente por todo o esforço para que este trabalho se concretizasse.

Agradeço aos meus amigos, pelo aprendizado, pelas discussões, e pelas alegrias compartilhadas: Selma, Alexandre, Prof. Dr. Heitor, Matheus Quintão, Aline, Paulo, Matheus Paiva, Matheus Quintano, Bia, Gustavo, Sabrina, Marcelo, entre outras amizades que foram feitas ao longo desses quatro anos.

Minha noiva Ana Cláudia pelo apoio nessa fase, assim como meu sogro e sogra, Cláudio e Eliane. À minha Família por todo o apoio que deram, em especial, meu tio Mário e sua companheira Jane, minha mãe Sandra.

A todos os professores que contribuíram para a minha formação.

Aos funcionários do Departamento de Química.

Ao Programa de Pós-graduação em Química da UFMG.

RENOVAMin, Fapemig, CNPq e Capes.

Resumo

A hematita (**Hem**, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), goethita (**Goe**, $\alpha\text{-FeOOH}$) e seus isomorfos de alumínio coríndon (**Cor**, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) e diásporo (**Dia**, $\alpha\text{-AlOOH}$), além da ferridrita (**Fh**, $\text{Fe}_5\text{O}_8\text{H}$), são oxidróxidos presentes nos Latossolos e responsáveis por vários processos de interesse ambiental e geoquímicos. Esses materiais são também utilizados como adsorventes, para a remoção e imobilização de arsênio presentes nos rejeitos de mineração de ouro e outros metais nobres. Cálculos computacionais de estrutura eletrônica baseados no Funcional de Densidade (**DFT**) e Ondas Planas (**PW**) foram realizados para modelar as estruturas minerais com o objetivo de estimar propriedades eletrônicas e termodinâmicas e o efeito das substituições isomórficas de ferro nos mecanismos de adsorção de água e arsenato. As estruturas para **Hem**, **Goe** e **Cor** foram revisitadas e comparadas com os cálculos correspondente para o **Dia**. Os resultados demonstraram que a energia de adsorção de água segue a tendência **Cor** > **Hem** > **Goe** > **Dia**, ocorrendo preferencialmente via mecanismo dissociativo. **Dia** e **Goe** apresentam valores de energia de adsorção de água bem menores que os seus correlatos **Cor** e **Hem**. O processo termodinâmico de substituição isomórfica de ferro por alumínio não é favorável no nível de teoria utilizado. Este resultado indica que o processo de substituição é controlado cineticamente explicando as diferentes percentagens de substituição isomórfica reportados na literatura. A estabilidade de fase dos sistemas substituídos foi investigada variando o potencial químico da água indicando que a formação favorável da fase **Hem-Cor**, partindo da fase **Goe-Dia**. A **Fh** é um mineral nanométrico de difícil análise devido ao seu alto grau de desordem. Um modelo adequado a modelagem computacional foi proposto e está coerente com a fase 6L disponível em bancos cristalográficos. A análise termodinâmica da substituição isomórfica de ferro por alumínio na **Fh** é favorável em cerca de 8,5% em fração molar. O mecanismo de adsorção dissociativo da água é favorecido também para a **Fh**. O processo de adsorção das espécies de As(V) , H_2AsO_4^- e HAsO_4^{2-} , nas superfícies desses sistemas foi investigado. Para os processos a adsorção via mecanismo bidentado-binuclear é a forma mais estável para a fixação de As(V) , em média, cerca de 18 kJ mol^{-1} mais estável que os outros sítios de adsorção. A presença de alumínio substituindo o ferro favorece a adsorção de As(V) . Os resultados demonstram que as energias de adsorção de água e As(V) estão na mesma ordem de grandeza para a **Hem**, **Cor** e **Fh**. A adsorção de As(V) em **Goe** e **Dia** é mais favorável que a adsorção de água. Esta tese representa importante avanço para o entendimento ao nível molecular dos oxidróxidos de ferro e alumínio e de sua reatividade química em relação à adsorção de água e As(V) .

Palavras-Chave: Óxidos, Oxidróxidos, Substituição isomórfica, Imobilização de Arsênio, DFT.

Abstract

Hematite (**Hem**, α -Fe₂O₃), goethite (**Goe**, α -FeOOH), and their aluminum isomorphous corundum (**Cor**, α -Al₂O₃) and diasporite (**Dia**, α -AlOOH), besides ferrihydrite (**Fh**, Fe₅O₈H), are oxyhydroxides present in latosols and responsible for several processes of environmental and geochemical interest. These materials are also used as adsorbents for the removal and immobilization of arsenic present in the tailings of gold and other noble metal ores. Computational calculations of electronic structure based on Density Functional (**DFT**) and Plane waves (**PW**) were performed for these materials to estimate the electronic and thermodynamical properties and the effect of the aluminum isomorphous substitutions involved in water and arsenate adsorption. **Hem**, **Goe**, and **Cor** were revisited and compared with the calculations for **Dia**. The results demonstrated that the adsorption energy of water follows the tendency **Cor** > **Hem** > **Goe** > **Dia**, occurring preferentially through a dissociative mechanism. **Dia** and **Goe** present lower water adsorption energies compared to the correlated **Cor** and **Hem**. The thermodynamic process of isomorphous substitution of iron by aluminum is not favorable in the used level of theory. These results indicate that the substitution process is kinetically controlled, and this explains the large ratios of isomorphous substitution reported in the literature. The phase stability of the substituted system was investigated by varying the chemical potential of water to show that the formation of **Hem-Cor** from the **Goe-Dia** phase is favorable. **Fh** is a nanometric mineral of difficult analyses due to its high degree of disorder. An adequate computational model was proposed, and it is coherent with the 6L phase available in the crystallographic database. The thermodynamic analysis of the isomorphous substitution of iron by aluminum in **Fh** is favorable up to molar ratio 8.5%. The As(V), H₂AsO₄⁻ e HAsO₄²⁻, adsorption process in the mineral surfaces was investigated. The bidentate-binuclear mechanism for the adsorption is the most stable for As(V), with an estimated value of 18 kJ mol⁻¹ more stable than other adsorption sites. The occurrence of aluminum substituting the iron favors the adsorption of As(V). The results demonstrated that the water and As(V) adsorption energies are in the same order of magnitude as **Hem**, **Cor**, and **Fh**. The adsorption of As(V) in **Goe** and **Dia** is more favorable than the water adsorption. This thesis represents an important advance for the understanding at a molecular level of the oxyhydroxides of iron and aluminum and their chemical reactivity concerning the water and As(V) adsorption.

Keywords: Oxides, Oxyhydroxides, Isomorphous Substitution, Arsenic Immobilization, DFT.

Lista de Abreviaturas

AFM	Antiferromagnético
FM	Ferromagnético
FiM	Ferrimagnético
E_{cut}	Energia de corte
DFT	Teoria do Funcional da Densidade
SCF	Campo autoconsistente
LDA	Aproximação de Densidade Local
GGA	Aproximação do Gradiente Generalizado
MM	Monodentado-mononuclear
BM	Bidentado-mononuclear
BB	Bidentado-binuclear
XC	Funcional de troca-correlação
USPP	Pseudopotencial <i>Ultrasoft</i> (reconstrução de Vanderbilt)
PAW	Pseudopotencial <i>Projected Augmented-Wave</i>
NC	Pseudopotencial Norma conservada
GIPAW	Pseudopotencial <i>Projected Augmented-Wave</i> com correção de calibre
QTAIM	Teoria Quântica de Átomos em Moléculas
BCP	Ponto Crítico de Ligação
ELF	Função de Localização Eletrônica
DOS	Densidade de Estados Eletrônicos
PDOS	Densidade de Estados Eletrônicos Projetada
HOMO	Orbital Ocupado de Mais Elevada Energia
LUMO	Orbital Desocupado de Mais Baixa Energia
PZC	Ponto de Carga-Zero
XANES	Espectroscopia de Estrutura Próxima à Borda de Raios X
UHV	Ultra-alto vácuo
ATR-FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier de refletância total atenuada
BZ1	Primeira Zona de Brillouin
GOE	Goethita
HEM	Hematita
DIA	Díásporo
COR	Coríndon
FH	Ferridrita
AlFh	Ferridrita rica em Alumínio
AlHem	Hematita rica em Alumínio
AlGoe	Goethita rica em Alumínio

Sumário

Capítulo 1 – Introdução	11
Óxidos e oxidróxidos de ferro e alumínio	11
Adsorção de espécies de arsenato ($\text{HnAsO}_4\text{n-3}$)	15
Objetivos da tese	16
Capítulo 2 – Fundamentação Teórica	18
2.1 – Introdução	18
2.2 – Cristalografia: Uma breve introdução	21
2.3 – Teoremas de Hohenberg-Kohn	23
2.4 – <i>ansatz</i> de Kohn-Sham	25
2.5 – Modelo de Hubbard	30
2.5.1 – Conceitos básicos	34
2.5.2 – DFT restrito (<i>Constrained Density Functional Theory</i> – cDFT)	34
2.5.3 – Aproximação restrita de fase aleatória (<i>Constrained Random Phase Approximation</i> – cRPA)	35
2.5.4 – Teoria da resposta linear (<i>Linear Response Theory</i> – LRT)	35
2.5.5 – Perturbação da Teoria do Funcional da Densidade (<i>Density Functional Perturbation Theory</i> – DFPT)	36
2.5.6 – Práticas recomendadas para o cálculo de U e J	36
2.6 – <i>Benchmarking</i>	40
Capítulo 3 – Propriedades eletrônicas, estruturais e de superfície dos óxidos e oxidróxidos de ferro e alumínio	43
3.1 – Aspectos computacionais	43
3.2 – Propriedades estruturais do <i>bulk</i>	49
3.3 – Propriedades topológicas, eletrônicas e magnéticas do <i>bulk</i>	53
3.3.1 – Análises eletrônica e magnética	53
3.3.2 – Análise topológica das ligações químicas	56
3.4 – Energia de clivagem ($\gamma_{\text{cli.}}$) e energia de superfície ($\gamma_{\text{surf.}}$)	59
3.5 – Adsorção de água	63
3.6 – Considerações Finais	67
Capítulo 4 – Substituição isomórfica de alumínio em goethita e hematita	69
4.1 – Aspectos computacionais	69
4.2 – Análises estruturais e eletrônicas	71
4.3 – Análise Termodinâmica	74
4.3.1 – Reação topotática $\alpha\text{-M}_2\text{O}_{3(\text{s})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} \rightarrow 2\alpha\text{-MO(OH)}_{(\text{s})}$	74

4.3.2 – Análise complementar da substituição de Al em goethita e hematita	78
4.4 – Considerações Finais.....	81
Capítulo 5 – Propriedades eletrônicas, estruturais e de superfície da ferridrita e de sua substituição parcial de alumínio	82
5.1 – Ferridrita: O Modelo Químico.....	82
5.2 – Aspectos computacionais	85
5.3 – Propriedades da Fh-pura.....	87
5.3.1 – Análise estrutural	87
5.3.2 – Estruturas eletrônicas e magnéticas da Fh-pura.....	89
5.4 – Estabilidade de fase na Fh – Substituição de Fe por Al.....	90
5.4.1 – Análise estrutural	90
5.4.2 – Análise termodinâmica	97
5.5 – Estudo das superfícies.....	100
5.5.1 – Ferridrita pura	100
5.5.2 – Ferridrita pura e substituída.....	101
5.6 – Adsorção de água na superfície (110) de Fh e Al-Fh.....	103
5.7 – Considerações Finais.....	106
Capítulo 6 – Adsorção de espécies H_nAsO_{4n-3} ($n = 1, 2$).....	107
6.1 – Aspectos computacionais	107
6.2 – Química das espécies de As(V) e sua relação com as superfícies	108
6.3 – Adsorção nas superfícies.....	109
6.5 – Considerações Finais.....	115
Capítulo 7 – Conclusões.....	117
Perspectivas	121
Referências.....	122
Anexo I – Metodologia adotada para o cálculo de XANES	150
Anexo II – Vibrações da rede cristalina	153
Anexo III – Análise topológica e cálculos QTAIM para Fh e sistemas com Al inserido... 155	155
Anexo IV – Funções termodinâmicas	157

Capítulo 1 – Introdução

Óxidos e oxidróxidos de ferro e alumínio

Os óxidos e oxidróxidos de ferro e alumínio são substratos ambientais onipresentes. As reações químicas na interface água-superfície desempenham papel importante no controle do transporte de contaminantes ambientais, disponibilidade biológica e processos geoquímicos.[1] Muitas observações macroscópicas são resultado de reações e processos químicos em um meio heterogêneo. A compreensão de tais processos é dificultada pelo conhecimento molecular limitado sobre as interfaces água/superfície. A reatividade química e as propriedades eletrônicas e estruturais das superfícies e suas interfaces com o meio aquoso são um desafio, tanto para investigações utilizando técnicas experimentais quanto por simulação computacional.

Hematita (α -Fe₂O₃, **Hem**) é um dos minerais mais importantes na crosta terrestre. Está envolvido em diversos processos químicos no meio ambiente, atuando como adsorvente e alterando a biodisponibilidade de outros agentes químicos.[1] **Hem** também é usada como catalisador ou suporte para muitos processos industriais diferentes relacionados à conversão química, oxidação[2, 3] e reações fotoquímicas.[4] A reatividade química da **Hem** e a compreensão de como suas superfícies interagem com a água, modificando suas propriedades sob condições ambientais são cruciais. Muito esforço foi despendido para compreender, ao nível molecular, as interfaces água/**Hem**. [5–9] Mesmo em condições altamente oxidantes, a superfície terminada em Fe ao longo de (0001) é predominante.[10, 11][8] As terminações de ferro e oxigênio da superfície (001) de **Hem** devem coexistir de acordo com as investigações STM (microscopia de tunelamento com varredura), LEED (difração de elétrons de baixa energia) e cálculos baseados na Teoria do Funcional de Densidade (DFT).[12, 13] Técnicas de difração de haste truncada de cristal (CTR) em ultra-alto vácuo (UHV) preparadas com amostras na presença de água combinadas com cálculos DFT indicaram a presença de ambientes de coordenação múltipla com a presença predominante de grupos hidroxila nos sítios de ferro.[14] Os autores desse estudo argumentaram com base em análises simples de ligações de valência de Pauling que os grupos hidroxilas deveriam ser duplamente coordenados aos sítios de ferro formando uma superfície estável. Em coberturas baixas,

a adsorção de água dissociativa é o mecanismo preferido e as moléculas de água adicionais não se dissociam, formando uma monocamada ligada por hidrogênio.[15] Lützenkirchen et al.[16] publicaram uma investigação detalhada da relação estrutura-carga da superfície (0001) de **Hem**, e mostraram mudanças transitórias da superfície, com o envelhecimento em soluções aquosas, que explicam alterações no potencial zeta por meio de dados de difração de raios X de baixo ângulo. Eles sugeriram que, nas etapas iniciais, a superfície não está bem hidratada e, posteriormente, as distâncias de ligação mudam e a água adsorvida torna-se mais reativa e a superfície torna-se duplamente coordenada por grupos hidroxila. Recentemente, espectroscopia de absorção infravermelho dependente de polarização e espectroscopia de fotoelétrons de raios X combinada com cálculos DFT foram usados para inferir diretamente a adsorção de água na superfície (0001) terminada em Fe recém criada.[9] Foram oferecidas evidências de que a interação da água com a superfície (0001) de **Hem** é dominada pela dissociação heterolítica que leva a OH^- coordenado aos sítios de Fe^{3+} . A ligação de hidrogênio não foi observada entre os grupos hidroxila e as moléculas de água estão presentes como espécies menores interagindo através da ligação de hidrogênio com os grupos oxo do substrato.

Goethita (α -FeOOH, **Goe**) também é um componente importante nos solos e sedimentos[17, 18] e é usada em diferentes aplicações, como adsorventes e catalisadores.[19, 20] Hidroxilas de superfície foram observadas em experimentos usando espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier de refletância total atenuada (ATR-FTIR).[21] As μ_1 -OH, μ_2 -OH e μ_3 -OH adsorvidas estão presentes na superfície, formando uma rede de ligações de hidrogênio. Sugeriram, ainda, que os importantes efeitos cooperativos dessa rede desempenham um papel na posição e na intensidade das bandas de alongamento O – H. As técnicas de CTR também foram usadas para determinar a estrutura de superfície relaxada, indicando que a superfície terminada por hidroxila duplamente coordenada, domina nos planos (100) de clivagem.[22] A estrutura molecular, distribuição das moléculas de água e eletrólitos na interface, e a natureza dos grupos funcionais químicos na superfície determinam a sua reatividade. A protonação específica da superfície, a ocupação do grupo funcional e o relaxamento da superfície explicam as diferenças na reatividade das faces do cristal. A modelagem química é usada para fornecer informações detalhadas sobre a estrutura da superfície.[8, 23, 24] Zhou et al.[25] realizaram cálculos DFT para fornecer um mecanismo detalhado

da dissociação da água na superfície (010) de **Goe**. Eles usaram modelos para concentração de água na superfície para mostrar que a dissociação da água se torna exotérmica e a barreira de energia pode diminuir até 2 eV. de Leeuw et al.[8] também mostraram que o mecanismo dissociativo de adsorção de água é favorecido com H^+ e OH^- adsorvidos nos sítios oxo e Fe disponíveis na superfície.

Coríndon (α - Al_2O_3 , **Cor**) e diásporo (α - $AlOOH$, **Dia**) são isomorfos da **Hem** e da **Goe**, respectivamente, que também são de ampla ocorrência em solos.[26] O Al^{3+} é um cátion de camada fechada, com configuração de elétron [Ar] e raio iônico de Shanon de 0,67 Å, e deve ser comparado ao cátion Fe^{3+} mais macio, com a configuração eletrônica [Ar] $3d^5$ e raio iônico de Shanon de 0,78 Å. Muito esforço tem sido feito para investigar as superfícies de **Cor** e sua interação com a água, devido à sua importância ambiental[26] e tecnológica.[27] Experimentos de difração CTR em 300 K indicaram que a superfície (0001) de **Cor** é terminada em Al e a superfície sofre um relaxamento significativo.[28] Uma superfície totalmente hidroxilada é formada na presença de vapor d'água. Essas observações foram confirmadas por outros estudos usando técnicas de superfície[14, 15] e cálculos de estrutura eletrônica.[29, 30] No entanto, Kirsch et al.,[31] combinando cálculos DFT e espectroscopia vibracional específica para superfícies, foram capazes de mostrar evidências para o mecanismo de dissociação de água na superfície (0001) do **Cor**. Recentemente, a superfície do **Cor** mais reativa ($11\bar{2}0$) foi investigada por abordagens experimental e teórica, indicando que os sítios de Al subcoordenados são os mais reativos.[32]

Superfícies do **Dia** e sua interação com a água foram muito menos investigadas em comparação com seus congêneres **Hem**, **Goe** e **Cor**, apesar da importância ambiental e tecnológica.[33] Seu plano de clivagem preferencial é considerado o (010), com base em argumentos sobre a densidade de ligações quebradas Al – O,[33] e o plano de clivagem preferencial da **Goe**, seu isomórfico.[18, 34] A boehmita (γ - $AlOOH$) foi investigada usando DFT[35] um modelo de superfície com uma camada de água contendo 92 moléculas de H_2O + 24 H_2O adsorvidas na superfície. A simulação indicou que as moléculas de água estão bastante congeladas na superfície e acima de 6 Å da superfície, a estrutura do volume líquido é recuperada perdendo a organização da água.

O ponto de carga zero (PZC) das superfícies é uma propriedade macroscópica que permite inferir a acidez das superfícies minerais e sua interação com o meio aquoso. O

PZC de **Dia**, **Goe**, **Cor** e **Hem** são estimados na faixa de 5,5-6,4, 6,9-9,5, 8,6-9,4 e 7,0-8,6, respectivamente,[36, 37] indicando que a presença de metais de transição afeta a reatividade química das superfícies.

Apesar das similaridades desses sistemas entre seus isomorfos, as propriedades físico-químicas são enormemente diferentes. Separamos, na **Tabela 1.1**, algumas das peculiaridades que diferem entre esses sistemas.

Tabela 1.1 – Propriedades cristalográficas e químicas dos sistemas cristalinos estudados.

Propriedades	Goe	Dia	Hem	Cor
Grupo Espacial	Pnma	Pnmb	R $\bar{3}c$	
Parâmetros de Rede / Å	$a = 4,59[38]$	$a = 4,40[39]$	$a = 5,04[38]$	$a = 4,76[40]$
	$b = 9,94$	$b = 9,42$		
	$c = 3,01$	$c = 2,84$	$c = 13,77$	$c = 12,99$
pK_{ps}	41,9[41, 42]	35,1[42–44]	42,0[41, 42]	32,7[42, 43]
$\Delta H_f^{exp} / \text{kJ mol}^{-1}$	-561,5[45, 46]	-1002,7[45, 46]	-826,2[45, 46]	-1675,7[45, 46]
$H_{surf}^{exp} / \text{J m}^{-2}$	0,60[41]	-	0,75[41]	2,64[47, 48]

Do ponto de vista de mecanismo geoquímico, a formação de óxidos e oxidróxidos, a partir de solução aquosa rica em íons ferrosos, (**Figura 1.1**), envolve um processo de nucleação formando ferridrita (**Fh**, Fe₁₀O₁₅.H₂O) e uma desidratação subsequente levando a **Goe** e **Hem**. [49–51] Torna-se, pois, um difícil mecanismo de ser resolvido ao nível molecular.

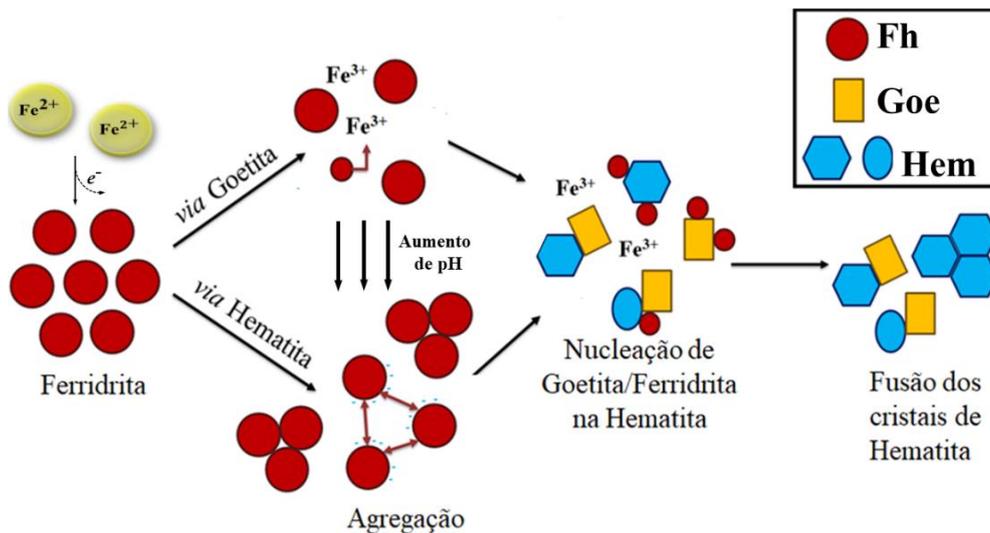


Figura 1.1 – Provável mecanismo de formação de óxidos e oxidróxidos a partir da ferridrita, **Fh**.

Na escala geológica, a desidratação de oxidróxidos se dá de forma gradual, explicando a relativa estabilidade termodinâmica dessa classe estarem associados a óxidos em solos tropicais.[42, 52–54] Especula-se que a formação geológica dos sistemas baseados em Al, tenham mecanismos semelhantes aos sistemas baseados em Fe.[55] Embora ainda não se tenha confirmação sobre essa hipótese.

Adsorção de espécies de arsenato ($H_nAsO_4^{n-3}$)

O arsênio inorgânico existe em quatro estados de oxidação principais, dos quais os estados de oxidação +3, [As(III)], e +5, [As(V)], são os mais comuns.[56] A existência de arsênio em um estado de oxidação específico na hidrosfera depende de vários fatores ambientais, como potencial de oxirredução, hidroquímica geral e atividade microbiana.[56–58] Conforme mostrado na **Figura 1.2**, sob condições ambientais, o arsenato [$H_nAsO_4^{n-3}$] é a forma dominante, uma vez que é termodinamicamente mais estável em ambientes oxigenados. A principal espécie de $H_nAsO_4^{n-3}$ são o $H_2AsO_4^-$ que tem pK_a de 2,2 e $HAsO_4^{2-}$ que tem pK_a de 6,9. Ambas as espécies de $H_nAsO_4^{n-3}$ existem na região intermediária (entre pH 6 e 8). Com base no pH típico de 6 a 8,5 em águas subterrâneas,[59, 60] as principais espécies de arsênio devem ser o ácido arsenoso, H_3AsO_3 , e os ânions arsenato, especificamente $HAsO_4^{2-}$, dependendo das condições do potencial de oxidação do meio.[61]

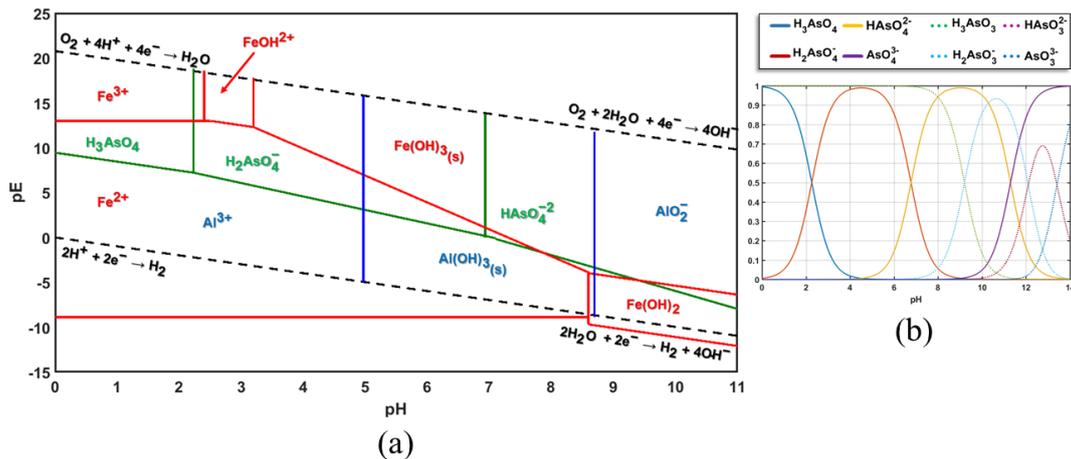


Figura 1.2 – (a) Diagrama de Pourbaix para espécies As-Al-Fe[37, 62] e (b) Diagrama de especiação para As(III) e As(V).[61] $pE = \frac{F}{\ln(10)RT} E^0$, [62] onde F é a constante de Faraday e E^0 potencial-padrão.

As reações de adsorção de espécies de As sobre as superfícies de minerais no solo e sedimentos são aspectos cruciais no controle da disponibilidade de As no meio aquoso.[63] A adsorção de espécies de As depende principalmente das propriedades das superfícies do sólido, concentração de As aquoso, pH, especiação de As e íons competidores, bem como atividade microbiana.[64, 65] Dois mecanismos gerais para adsorção de As(V) e As(III) em uma superfície mineral são adsorção não-específica e adsorção específica.[66]

Freitas e colaboradores[67, 68] investigaram os mecanismos de fixação de As(V) em Latossolos (solos com alta concentração de óxidos e oxidróxidos de Fe-Al), expostos por um período de uma década em represas de rejeitos. Baseado em técnicas como difração de elétrons de nano-feixe (NBD), espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS), espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) e microscopia eletrônica de alta transmissão de resolução (HRTEM), foi possível inferir a capacidade dos sistemas com substituição isomórfica de alumínio de adsorver uma maior concentração de íons de arsênio, comparado aos sistemas puros. Por meio de mapas de EDS, os autores mostraram que o As está disperso sobre toda a superfície, e não concentrado em regiões da superfície.

Objetivos da tese

O objetivo desta tese é apresentar uma abordagem termodinâmica do processo de substituição isomórfica de Al em hematita, goethita e ferridrita e indicar os principais fatores que governam este processo e a reatividade química das superfícies destes

minerais. Dentre esses fatores, citam-se o papel da água na reatividade química das superfícies dos minerais e o processo de adsorção de espécies de As(V).

Dentre os objetivos específicos, pretende-se investigar:

- as propriedades químicas e estruturais dos oxidróxidos de Fe e suas superfícies;
- o processo de substituição de Al nos óxidos e oxidróxidos de Fe;
- avaliar as reconstruções de superfícies dos sistemas puros e com Al substituído;
- propor um mecanismo de imobilização de íons As(V) nas superfícies estudadas.

O texto desta tese está organizado em sete capítulos. Este primeiro foi dedicado a fazer uma sucinta revisão da literatura acerca dos sistemas hematita, coríndon, goethita e diásporo e a problemática que envolve a biodisponibilização de íons As(V). O segundo capítulo trata dos fundamentos da metodologia que alicerçam a modelagem do problema e desenvolvimento do trabalho, dando um maior enfoque na Teoria do Funcional da Densidade aplicada na descrição de sistemas periódicos. No capítulo três abordamos o estudo do *bulk* e das superfícies dos sistemas puros, envolvendo o estudo de caso da adsorção de água nas superfícies. No capítulo quatro, apresentamos o estudo da estabilidade termodinâmica de substituição isomórfica de Fe por Al nos sistemas de hematita e goethita. O capítulo cinco apresenta uma proposta de modelo-ideal de estudo para a ferridrita e a utilizamos na investigação do efeito da substituição isomórfica de Fe por Al no *bulk* e nas superfícies. No capítulo seis, apresentamos os resultados que envolvem a adsorção de arsenato nas superfícies. Finalmente, no capítulo sete apresentamos as conclusões e considerações finais sobre os sistemas investigados.

Capítulo 2 – Fundamentação Teórica

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) foi utilizada para descrever os sistemas investigados nesta tese. Na descrição da estrutura eletrônica de sistemas periódicos por meio de cálculos DFT, a aplicação do Teorema de Bloch ao *ansatz* de Kohn-Sham facilita em muito a resolução dos cálculos. Neste capítulo, será apresentado de forma muito sucinta, alguns conceitos para modelar sistemas com condições periódicas de contorno, tais como, célula unitária em seu espaço real e sua contraparte no espaço recíproco, energias de corte e amostragem de pontos- \mathbf{k} . Após uma pequena discussão sobre DFT, será discutida a utilização do modelo efetivo de Hubbard para a correção da estrutura eletrônica calculada por DFT. No fim deste capítulo, encontram-se algumas referências, para uma maior compreensão sobre o assunto. Os detalhes e protocolos de cálculos utilizados serão apresentados nos capítulos subsequentes.

2.1 – Introdução

A mecânica quântica, propriamente dita, teve seu início com a equação de Schrödinger em 1926,[69] que determina a função de onda quântica de um sistema, seja ele um átomo, uma molécula ou um sólido, contendo toda a informação necessária para se determinar o estado do sistema. A tentativa de uma descrição do comportamento eletrônico, *via* densidade eletrônica de um sistema não interagente e com indistinguibilidade das partículas (que fere os princípios básicos da mecânica quântica de indistinguibilidade das partículas), foi elaborado por Drude em 1900.[70] O conceito de estrutura eletrônica de banda aparece na primeira década do século XX após o surgimento da mecânica quântica, com os trabalhos de Sommerfeld e Bethe,[71] e Slater,[72] nos quais a assimetria da função de onda passa a ser respeitada, dada a distribuição de Fermi-Dirac.[73] Assim, o foco era calcular a energia total dos elétrons e núcleos em uma célula unitária elementar de um sólido cristalino. Para se obter o resultado, é necessário somar em todo o espaço recíproco (ou espaço \mathbf{k} , como costuma ser identificado). Assim, durante a década de 1970, uma série de artigos sobre a amostragem do espaço \mathbf{k} foram publicados.[74–77] Dado que a capacidade computacional naqueles dias era bastante limitada, a ênfase no momento era manter o número de pontos \mathbf{k} a serem tratados o menor possível; a escolha mais eficiente de pontos \mathbf{k} especiais era o principal tópico desses trabalhos.

Entretanto, o uso da função de onda eletrônica como funcional da energia do sistema, apresentado por Sommerfeld, Bethe e Slater, torna o cálculo oneroso, na dependência do tamanho do sistema. O uso do espaço \mathbf{k} é então restringido ao ponto de maior simetria, também chamado de ponto- Γ . Além disso, fez-se necessário desenvolver um método aproximado que permitisse realizar os cálculos e obter valores úteis para a compreensão do sistema químico.

Uma primeira proposta, foi a utilização da densidade eletrônica como um funcional da energia total do sistema. Assim, entre 1927-1930, Llewellyn Thomas,[78] e trabalhando independentemente, Enrico Fermi e Paul Dirac[79] formulam uma teoria da mecânica quântica para a estrutura eletrônica de sistemas de muitos corpos. A teoria está separada da teoria da função de onda por ser formulada apenas em termos da densidade eletrônica e, como tal, é vista como um precursor da moderna teoria do funcional da densidade. O modelo Thomas-Fermi-Dirac (**TFD**) proporcionou a descrição quântica de um gás livre de elétrons com a energia total do sistema escrita como um funcional da densidade eletrônica, que contém a energia cinética dos elétrons, a energia de interação elétron-núcleo, a energia de interação elétron-elétron, a energia de interação núcleo-núcleo, e o termo de interação elétron-elétron não clássico. Contudo, o modelo falha ao reproduzir a estrutura em camadas dos átomos e apresenta algumas deficiências na descrição das energias de coesão de cristais,[80, 81] que estão relacionadas à energia de ligação de moléculas, resultando em energias mais baixas para átomos isolados do que a molécula que é formada por esses átomos.[82]

Foi em 1964 que Pierre Hohenberg e Walter Kohn (**HK**)[83] provaram que existe um funcional universal da densidade que independe de potencial externo aplicado em um gás de elétrons não-homogêneo. Legítima, pois, de forma variacional, a unicidade do potencial externo para uma dada densidade eletrônica, e demonstra que, para uma densidade eletrônica aproximada, a energia total será sempre maior que a energia do estado fundamental. Surge, assim, com o advento do método que veio, mais tarde, a ser denominado de Teoria do Funcional da Densidade (**DFT**). Apesar desse teorema alicerçar a DFT, a dificuldade em calcular a densidade eletrônica a partir de um dado potencial externo a um número de elétrons fica evidente. Utilizar o princípio variacional para calcular a densidade eletrônica requer garantir que a aproximação dessa grandeza represente um sistema de elétrons sujeito a um dado potencial externo e que a densidade

eletrônica seja limitada pelo número de elétrons, o denominado problema da v -representatividade e N -representatividade.

Um ano após a publicação do trabalho de HK, em 1965, Walter Kohn e Lu J. Sham (**KS**),[84] publicaram um artigo com um *ansatz* que contorna o problema da v -representatividade, no qual a energia cinética é tratada de forma exata, e o potencial efetivo é um funcional da densidade e contém o potencial externo e os termos da repulsão elétron-elétron. Dessa forma, o *ansatz* de KS gera equações de partícula única, ou seja, o hamiltoniano de um elétron é usado para descrever um sistema multieletrônico. Levy[85] interpretou as equações KS como sendo um método em que o estado fundamental de um sistema de elétrons interagente é calculado a partir de um sistema auxiliar de elétrons que não interagem, ou seja, sujeito a um potencial efetivo local, representado na **Figura 2.1**. Dessa maneira, todo o formalismo de KS é exato, pois além de incorporarem os efeitos de troca e correlação, as soluções são similares às resoluções do problema variacional.

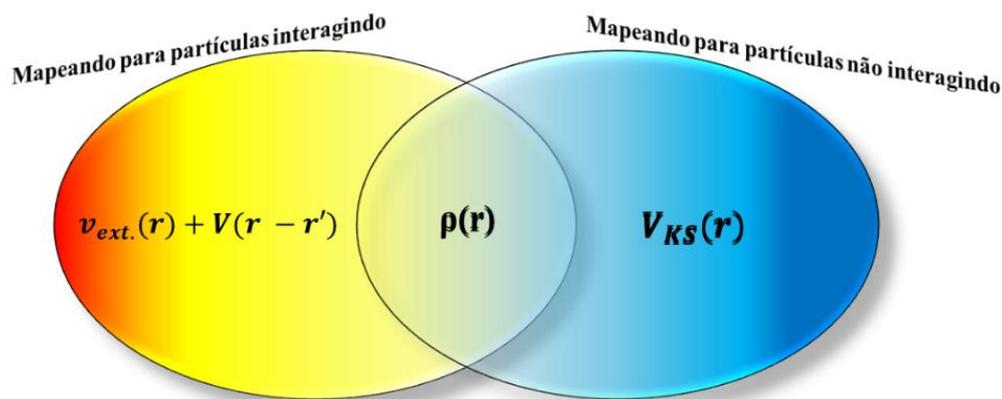


Figura 2.1 – Ilustração do mapeamento da densidade de um sistema de partículas interagentes, calculada exatamente como a densidade de um sistema auxiliar de partículas não interagentes a partir de um potencial efetivo de Kohn-Sham.

Esses dois trabalhos, de HK e KS, constituem toda a estrutura-base da DFT, que, atualmente, tem sido aplicado em uma variedade de sistemas de muitos corpos. A capacidade de descrever a energia total através da densidade eletrônica sem recorrer a métodos de muitos determinantes, faz da DFT um método simples de ser implementado e de baixa complexidade computacional, em que, as aplicações em sistemas químicos, cujos resultados teóricos são relativamente simples de serem interpretados devido ao fato de a densidade eletrônica ser um observável físico. Com esta teoria, as propriedades de um sistema de muitos corpos podem ser determinadas usando-se funcionais da densidade eletrônica. A DFT está entre os mais populares e versáteis métodos disponíveis para

estudos de química computacional e física do estado sólido. Apesar das melhores aproximações para os funcionais de troca e correlação, ainda existem dificuldades em usar a DFT para descrever adequadamente as interações intermoleculares, especialmente as forças de van der Waals, as excitações de transferência de cargas, estados de transição, sistemas fortemente correlacionados e em cálculos do *gap* de energia em semicondutores.[86, 87]

Antes de adentrar, de fato, no formalismo da DFT, será apresentado uma noção básica de cristalografia para que a discussão fique mais clara em conceitos de sistemas com condições de contorno periódica forem evocados no *ansatz* de Khon-Sham.

2.2 – Cristalografia: Uma breve introdução

Toda essa seção é baseada nos livros-texto do Ashcroft e Mermin[88] e Kittel.[89] Não serão apresentadas os conceitos aprofundados sobre o estado sólido, mas apenas uma breve introdução, para facilitar um posterior entendimento sobre o assunto.

O arranjo periódico dos átomos em um cristal é matematicamente descrito pela aplicação de um operador de translação (\mathfrak{T}) na unidade base que compõe a rede cristalina, chamada de célula unitária. Assim temos o primeiro nível de simetria, denominada de simetria translacional do sólido. Esse nível está diretamente associado ao conceito de cristal, ou seja, um ponto dentro da rede cristalina se torna invariante sob a translação, tornando geometricamente equivalente a um outro ponto da rede cristalina. Auguste Bravais demonstrou a existência desse teorema em 1848 da seguinte maneira:

$$\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3 \quad (2.2.1)$$

Onde \mathbf{R} está associada uma operação de simetria de translação, que deixa a célula invariante à operações de simetria local; os n_i são quaisquer inteiros e \mathbf{a}_i são vetores primitivos que se encontram em direções diferentes e abrangem a rede com volume Ω . Dessa forma, um segundo nível de simetria emerge em uma escala local e diz respeito às operações de simetria que podem ser executadas na célula unitária sem deslocá-la translacionalmente. Trata-se da simetria do grupo de ponto cristalográfico. Assim, definindo o grupo de ponto e impondo a simetria de translação, existirá um número limitado de redes cristalinas possíveis, essas redes cristalinas são denominadas de redes de Bravais.

A escolha de vetores primitivos para uma dada rede Bravais não é única. Um aspecto fundamental de qualquer rede Bravais é que, para qualquer escolha de direção, a rede aparecerá exatamente a mesma de cada um dos pontos discretos da rede ao se observar da direção escolhida. Para se definir a rede de Bravais, é necessário definir o conceito de rede recíproca, uma vez que toda a rede de Bravais está contida no espaço real, e o fenômeno de difração de raios X por cristais é convenientemente descrita no espaço recíproco ou espaço de vetores de onda \mathbf{k} . Considerando uma função de onda plana em três dimensões, $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$, onde \mathbf{r} é a posição da partícula a ser deslocada por um vetor de rede \mathbf{R} . Para um vetor de onda \mathbf{k} genérico, a função de onda não terá a mesma periodicidade da rede de Bravais, ou seja, não será invariante pelas mesmas operações de simetria. Para um conjunto discreto de vetores $\mathbf{k} = \mathbf{G}$, isto ocorrerá os vetores de onda \mathbf{G} definem a rede recíproca. Portanto, a rede recíproca é o conjunto de todos os vetores de onda \mathbf{G} tais que as correspondentes ondas planas $e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$ têm a mesma periodicidade da rede de Bravais.

Matematicamente, isto significa dizer que a onda plana $e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$ é invariante pelas mesmas operações de simetria de translação da rede de Bravais, ou seja,

$$\mathfrak{T}_{\mathbf{R}_n} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} = e^{i\mathbf{G}\cdot(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n)} = e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.2.2)$$

Onde $\mathfrak{T}_{\mathbf{R}_n}$ é o operador de simetria translacional sob operações de simetria de grupo da rede de Bravais, \mathbf{R}_n , no sítio n . Assim, $e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}} = 1$, ortogonalidade $\langle \mathbf{G}_i | \mathbf{R}_j \rangle = 2\pi\delta_{ij}$. Logo, cada rede de Bravais $\{\mathbf{R}\}$ tem sua rede recíproca $\{\mathbf{G}\}$ correspondente. A rede de Bravais é definida como um conjunto de pontos no espaço real (dimensão de Ω), enquanto que a rede recíproca é formada por um conjunto de pontos no espaço dos vetores de onda (dimensão de $1/\Omega$).

Uma consequência importante da periodicidade cristalina é que qualquer função que obedeça a simetria da rede possa ser expandida em séries de Fourier, cujos termos são vetores do espaço recíproco. Logo, tem-se a necessidade de se usar o Teorema de Bloch,[90] pois o $v(\mathbf{r})$ é um potencial periódico, como mostrado na equação (2.2.3).

$$v(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \sum_{\mathbf{G}}^N v_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.2.3)$$

$$[v(\mathbf{r}), \mathfrak{T}(\mathbf{r})] = 0 \therefore [\mathcal{H}, \mathfrak{T}(\mathbf{r})] = 0$$

Em que \mathbf{R} é o vetor translação no espaço real e \mathbf{G} o vetor translacional da rede recíproca e $v_{\mathbf{G}}$ são os coeficientes de Fourier representando o potencial normalizado na primeira zona de Brillouin (BZ1).

Como um hamiltoniano qualquer comuta com a simetria translacional, $[\mathcal{H}, \mathfrak{T}(\mathbf{r})] = 0$, temos que $e^{i\mathbf{G}\mathbf{R}} = 1$, o que nos daria os vetores da rede recíproca, pela ortogonalidade $\langle \mathbf{G}_i | \mathbf{R}_j \rangle = 2\pi\delta_{ij}$, previamente mencionado. Em que os vetores da rede recíproca seriam complexos conjugados dos vetores da rede de Bravais, salvo por um fator que relaciona os vetores ortogonais com o inverso do volume da célula multiplicado por 2π .

Dentro dessas condições, os auto-estados de Bloch podem ser escritos como uma função de onda eletrônica $\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ que representa o produto da função de onda-plana ($e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$) com a função que descreve a periodicidade do sistema. Ambas com o mesmo vetor \mathbf{k} , que pode ser expresso por

$$\varphi_{\mathbf{nk}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{\mathbf{nk}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{nk}}(\mathbf{G}) \frac{e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}}}{\sqrt{\Omega}} \quad 2.2.4$$

Em que Ω é o volume da célula unitária e $u_{\mathbf{nk}}(\mathbf{r})$ é a função de periodicidade espacial, com a mesma periodicidade do cristal, garantido pelas condições de contorno cíclicas (ou condições de contorno de Born-von Kármán).[91]

2.3 – Teoremas de Hohenberg-Kohn

Apesar de o Teorema de Bloch facilitar o cálculo de um sistema periódico, o problema central na aplicação de simulações baseadas em função de onda é o grande número de variáveis que deve ser levado em consideração. Em outras palavras, a função de onda eletrônica $\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, como uma quantidade para representar todas as informações sobre o sistema, carrega $3N$ -coordenadas de N -partículas. Embora acessíveis para moléculas pequenas, os métodos baseados em função de onda são, portanto, severamente restritos em sua aplicação com o aumento do tamanho do sistema, uma vez que resolver a equação de Schrödinger com restrição periódica $\mathfrak{H}\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{\mathbf{k}}\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ para a função de onda correta $\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ e energia total $\varepsilon_{\mathbf{k}}$, requer operar naquele objeto multidimensional. Hohenberg e Kohn (**HK**)[83] apresentaram dois teoremas que abandonaram a necessidade da função de onda de muitas partículas, dando lugar a um observável físico muito mais acessível: a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$, uma função de apenas 3 coordenadas.

O primeiro teorema de HK afirma que há um mapeamento direto na forma de um funcional entre a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ (resultante de um potencial externo) e a energia total E_{HK} . A forma exata desse funcional não está definida até hoje, mas a ideia, por si, oferece a oportunidade de se encontrar o que ficou conhecido como Aproximação do Funcional da Densidade. Seguindo o primeiro teorema, todas as partes que constituem a energia total também são funcionais da densidade, como tal podemos escrever.

$$E_{\text{HK}}[\rho(\mathbf{r})]_v = v_{\text{ext.}}(\mathbf{r})[\rho(\mathbf{r})] + T[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{ee}}[\rho(\mathbf{r})] = F_{\text{HK}}[\rho(\mathbf{r})]_v + \int \rho(\mathbf{r})v_{\text{ext}}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.3.1)$$

Os termos da equação (2.3.1) são o potencial externo $v_{\text{ext.}}$, o funcional de energia cinética $T[\rho(\mathbf{r})]$ e o potencial de interação elétron-elétron $V_{\text{ee}}[\rho(\mathbf{r})]$. Os últimos dois termos constituem o funcional universal, F_{HK} , uma vez que é independente do sistema, isto é, não depende do número de elétrons ou de sua respectiva posição nos núcleos, apenas do potencial externo. Como não há conhecimento prévio da forma exata do funcional universal de forma geral, a aproximação comum consiste em suplementar a clássica interação de Coulomb entre duas partículas U , pois é prontamente formulada como um funcional da densidade de elétrons $U[\rho(\mathbf{r})]$. Supondo que o F_{HK} desconhecido seria expandido em potências da densidade eletrônica, $U[\rho(\mathbf{r})]$ corresponderia ao termo de primeira ordem, enquanto a energia cinética seria de ordem zero. Os termos de ordem superior não têm um *kernel* classicamente conhecido: são coletados em um termo separado junto com todos os erros que é introduzido no *kernel* de Coulomb clássico, referidos como termo de energia não-clássica (ncl) $E_{\text{ncl}}[\rho(\mathbf{r})]$. Neste ponto, tendo introduzido todas as aproximações mencionadas até agora, podemos escrever a energia total como um funcional da densidade.

$$E_{\text{HK}}[\rho(\mathbf{r})]_v = T[\rho(\mathbf{r})] + U[\rho(\mathbf{r})] + E_{\text{ncl}}[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r})v_{\text{ext}}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.3.2)$$

Na próxima seção, veremos como esse termo E_{ncl} se aproxima nos cálculos. Antes, devemos mencionar o segundo teorema de HK, que afirma que o F_{HK} fornecerá a energia do estado fundamental, E_0 , se a entrada for a densidade do estado fundamental ρ_0 , ou seja, é garantido que qualquer aproximação da densidade eletrônica exata, ρ_0 , por uma densidade eletrônica tentativa, ρ , a energia total sempre será maior ou igual que a energia exata. Portanto, a densidade eletrônica que descreve o sistema é única e minimiza a energia total, eq. (2.3.3). A prova desse argumento não será demonstrada aqui; apenas

suas implicações. Do trabalho original de HK, é possível acompanhar seu desenvolvimento por *reductio ad absurdum*.

$$E_0 = E[\rho_0(\mathbf{r})] \leq E[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.3.3)$$

Apresentado de forma variacional, a energia do sistema é um funcional da densidade eletrônica. Os ingredientes restantes para realmente se realizar um cálculo DFT são: **1)** a maneira de se obter essa densidade do estado fundamental e **2)** as aproximações para melhor descrever o termo de energia não-clássico. A DFT, por si, é uma teoria exata; o grau de precisão em que os resultados de um cálculo prático são obtidos depende da aproximação do funcional de troca e correlação utilizada.

2.4 – *ansatz* de Kohn-Sham

Na seção anterior, concluímos ser necessário haver algum tipo de função que conecte a densidade de elétrons do estado fundamental com a energia total ou qualquer outro tipo de observável de um sistema. Foi separado certas contribuições deste funcional não apresentando sua forma. Claro que se conhece uma forma funcional do potencial de Coulomb, pois opera nas cargas do sistema. A parte mais difícil é o operador de energia cinética \hat{T} , uma vez que existe uma correlação entre os elétrons. Afinal, como podemos calcular a contribuição para a energia cinética sobre elétrons individuais como uma quantidade separável ou reducionista aplicando um potencial de campo médio? As primeiras abordagens tentaram usar o gás homogêneo do elétron como base para encontrar uma energia funcional, mas falharam, devido ao potencial geral ser repulsivo, falhando até mesmo em prever que as moléculas seriam estáveis.[80] O grande avanço foi a ideia de Walter Kohn e Leu J. Sham (**KS**),[84] de modelar a energia cinética da mesma forma que é feito na teoria da função de onda, mas usando um sistema auxiliar de partículas não interagentes, definindo a densidade resultante da soma de n -bandas ocupadas com elétrons de *spins* σ na direção \mathbf{k} , que é o vetor associado aos elétrons da rede cristalina no espaço dos momentos. Correspondendo à densidade do estado fundamental sob uma condição periódica.

$$\rho_\sigma(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{nk}}^N f_{n\sigma}(\mathbf{k}) |\varphi_{\mathbf{nk}\sigma}(\mathbf{r})|^2 \quad (2.4.1)$$

Isso não está em contradição com os teoremas de HK, uma vez que a mesma densidade pode ser conectada por meio de dois mapeamentos diferentes para um determinado potencial externo, previamente apresentado na **Figura 2.1**.

Como tal, a abordagem de KS é válida e introduzimos uma nova quantidade, os orbitais de Bloch-Kohn-Sham, $\varphi_{nk\sigma}(\mathbf{r})$, que é ocupada por um número (não necessariamente inteiro) de elétrons por banda, $f_{nk\sigma}$. Tornando-se importantes na descrição de metodologias espectroscópicas, índices de reatividade, dentre outras ferramentas físico-químicas. Os autovalores ε_{nk} são associados com os orbitais BKS e formam a base do cálculo da energia de transição, valores absolutos de dureza e maciez de espécies químicas, e proveem o valor do potencial químico eletrônico necessário para promover um elétron da banda de valência para a banda de condução.[92]

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + \mathbf{v}_{KS}(\mathbf{r})\right)\varphi(\mathbf{r})_{nk\sigma}^{KS} = \varepsilon_{nk\sigma}\varphi(\mathbf{r})_{nk\sigma}^{KS}, \text{ onde}$$

$$\mathbf{v}_{KS}(\mathbf{r}) = \mathbf{v}_{ion}(\mathbf{r}) + \mathbf{v}_U(\mathbf{r}) + \mathbf{v}_{XC}(\mathbf{r}), \text{ com} \quad (2.4.2)$$

$$\mathbf{v}_U(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}', \text{ e } \mathbf{v}_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\mathbf{r})}$$

Dessa forma, \mathbf{v}_U e \mathbf{v}_{XC} são os potenciais de Coulomb e de troca e correlação. O \mathbf{v}_{ion} é o potencial externo geralmente associado a atração dos elétrons pelas cargas nucleares.

No entanto, a razão inicial para se introduzir o sistema de funções de partícula única não interagentes foi avaliar o operador de energia cinética. O erro associado a essa aproximação é adicionado à parte não clássica do funcional HK para produzir o que é hoje em dia conhecido como o funcional de troca-correlação, E_{xc} . Portanto, na forma geral, a equação de trabalho do *ansatz* de Kohn-Sham para DFT com condições periódicas é escrita como

$$E_0 = \sum_{nk} f_{nk\sigma} \varepsilon_{nk\sigma} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho_\sigma] - \int \rho_\sigma(\mathbf{r})\mathbf{v}_{xc}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.4.3)$$

No qual \mathbf{v}_{XC} representa o potencial de troca-correlação, dado por

$$\mathbf{v}_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho_\sigma]}{\delta \rho_\sigma} \quad (2.4.4)$$

A expansão em séries de Fourier, cujos termos são vetores do espaço recíproco, é uma consequência da periodicidade cristalina. Assim, justificando a necessidade de se usar o Teorema de Bloch, uma vez que o potencial é periódico. Tornando passivo de resolução as equações de Kohn-Sham para cada valor de \mathbf{k} independentemente e obter um conjunto de soluções, em que o conjunto de autovalores $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ é denominado estrutura de banda do sólido, que por simetria $\varepsilon_n(\mathbf{k}) = \varepsilon_n(\mathbf{k} + \mathbf{G})$. Podemos afirmar a equivalência de \mathbf{k} e $\mathbf{k} + \mathbf{G}$ e a produção dos mesmos caracteres da representação irredutível por um vetor de translação \mathbf{G} . Assim, o autovalor $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ é uma função de \mathbf{k} , cujo domínio é a primeira zona de Brillouin. Então, as equações de Kohn-Sham, para o estado sólido, minimiza os coeficientes de Fourier $c_{\mathbf{n}\mathbf{k} + \mathbf{G}}(\mathbf{k} + \mathbf{G})$ [93] da seguinte forma:

$$\sum_{\mathbf{G}'} \left(\mathcal{H}_{\mathbf{k}+\mathbf{G},\mathbf{k}+\mathbf{G}'} - \varepsilon_{\mathbf{n}\mathbf{k}} S_{\mathbf{k}+\mathbf{G},\mathbf{k}+\mathbf{G}'} \right) c_{\mathbf{n}\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = 0 \quad (2.4.5)$$

$$\frac{|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2}{2} c_{\mathbf{n}\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) + \sum_{\mathbf{G}} \tilde{v}_{\text{KS.}}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) c_{\mathbf{n}\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = \varepsilon_{\mathbf{n}\mathbf{k}} c_{\mathbf{n}\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{k} + \mathbf{G})$$

Na qual

$$\mathcal{H}_{\mathbf{k}+\mathbf{G},\mathbf{k}+\mathbf{G}'} = \left\langle \varphi_{\mathbf{n}\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r}) \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 + \tilde{v}_{\text{KS.}} \right| \varphi_{\mathbf{n}\mathbf{k}+\mathbf{G}'}(\mathbf{r}) \right\rangle \quad (2.4.6)$$

e

$$S_{\mathbf{k}+\mathbf{G},\mathbf{k}+\mathbf{G}'} = \left\langle \varphi_{\mathbf{n}\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r}) \left| \varphi_{\mathbf{n}\mathbf{k}+\mathbf{G}'}(\mathbf{r}) \right\rangle \quad (2.4.7)$$

Sendo $\tilde{v}_{\text{KS.}}$ a transformada de Fourier de $v_{\text{KS.}}$, que é composta por

$$\tilde{v}_{\text{KS.}}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = \tilde{v}_{\text{ion}}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) + \tilde{v}_{\text{U}}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) + \tilde{v}_{\text{xc}}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) . \quad (2.4.8)$$

Da equação (2.4.8), o $\tilde{v}_{\text{ion}}(\mathbf{k} + \mathbf{G})$ é o potencial do íon, o segundo termo, $\tilde{v}_{\text{U}}(\mathbf{k} + \mathbf{G})$, é o potencial de Coulomb e o potencial de troca-correlação representado por $\tilde{v}_{\text{xc}}(\mathbf{k} + \mathbf{G})$. Basta, agora, definir um número mínimo de ondas para garantir um número ideal de \mathbf{G} na equação (2.4.9) que pode ter uma boa acurácia fazendo:

$$\frac{|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2}{2} \leq E_{cut} \quad (2.4.9)$$

As equações de Kohn-Sham tomam a forma $\mathbf{HC} = \mathbf{SC}\epsilon$. Ao se amostrar os pontos- \mathbf{k} ao longo de direções especiais, na primeira zona de Brillouin, obtemos os diagramas de bandas, $\epsilon_{n\mathbf{k}}$ dada uma ocupação $f_{n\mathbf{k}}$. A energia total, por exemplo, (E_0) é produzida pela integração para todos os pontos- \mathbf{k} pertencentes à primeira zona de Brillouin. Métodos de pontos especiais do Monkhorst-Pack[94] são frequentemente usados para isso.

Por que a zona de Brillouin é tão importante no cálculo de DFT? A resposta dessa questão é que o Teorema de Bloch, a integração da energia para um sistema estendido em uma rede cristalina se reduz à resolução do sistema contido em uma única célula unitária. Assim, a solução passa a ser em função dos vetores de onda \mathbf{k} . Contudo, devido à simetria da célula, o número de pontos \mathbf{k} a serem utilizados na descrição da célula faz com que a resolução das equações de Kohn-Sham torna o problema extenso de ser avaliado. Por conveniência, adota-se a zona de Brillouin irredutível, que representa a primeira zona de Brillouin reduzida por todo o grupo de simetrias da rede presentes mantendo-se a origem da célula, tendo como resultado os pontos \mathbf{k} mais próximos das resoluções das equações de Kohn-Sham semelhantes, para um número reduzido desses pontos. Metodologias que aplicam simetrização por teoria de grupo são comumente utilizadas para que se escolha um número de pontos \mathbf{k} que defina por completo a célula unitária em uma determinada faixa de convergência de energia,[95, 96] e um dos mais usados em pacotes de DFT é o método de Monkhorst-Pack.

No esquema DFT-KS, o único termo sem uma forma funcional explícita na equação (2.4.3) é o funcional de troca-correlação. Essa é a parte mais difícil da solução das Equações KS. Como tal, existem atualmente muitas abordagens diferentes sobre como se abordar a forma funcional, algumas dependentes da intuição física; outras correspondem a uma forma parametrizada em comparação com dados experimentais, baseados em técnicas de *machine learning*. No entanto, muitas dessas aproximações da teoria da densidade compartilham ideias comuns e, como tal, foram categorizados de forma hierárquica, denominadas de escada de Jacob.[97, 98]

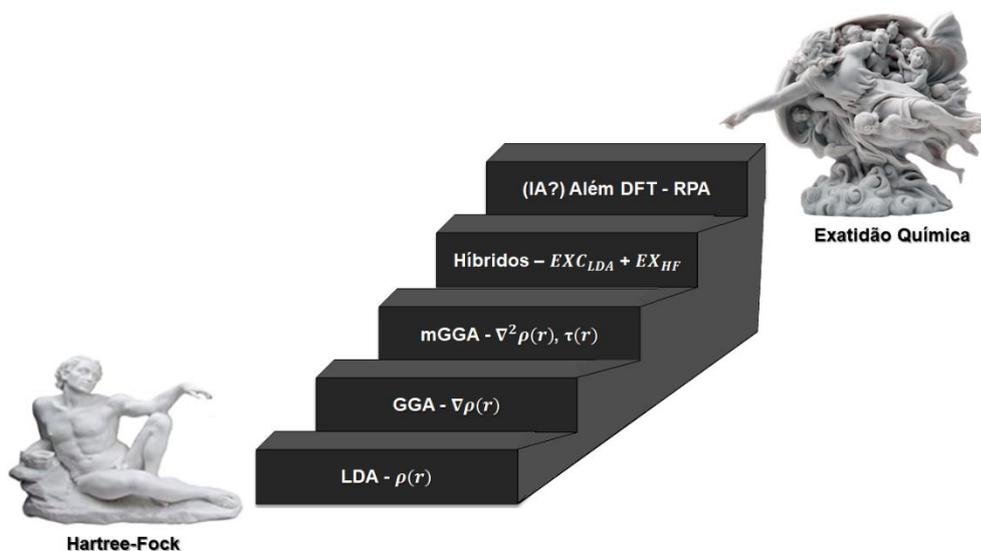


Figura 2.2 – Representação da escada de Jacob.

No degrau mais baixo da escada, encontra-se a aproximação de densidade local (LDA), que trata o *kernel* de troca-correlação, com base na solução do gás homogêneo de elétrons e já foi sugerido por Hohenberg e Kohn, em sua publicação inicial na DFT. O gás homogêneo de elétrons já estava bem descrito neste momento pelos métodos de Monte-Carlo,[99] proposto por Cerpeley e Alder. Esses resultados serviram como uma entrada para o método LDA, descrevendo de forma satisfatória materiais cuja densidade de elétrons tem uma variação pequena (baixa massa efetiva do elétron ou curvatura de banda acentuadamente parabólica), como a estrutura eletrônica de condutores de Bloch. No entanto, a descrição piora para semicondutores, sistemas iônicos e moléculas. O próximo passo é a aproximação de gradiente generalizado (GGA), que leva em conta as variações na densidade eletrônica, introduzindo o gradiente de densidade. Um exemplo muito popular é o funcional de John P. Perdew, Kieron Becke e Matthias Ernzerhof (PBE),[100] em 1997, e que até hoje goza de grande reconhecimento na comunidade de estados sólidos.[101] Os funcionais GGA foram muito bem-sucedidos para uma grande variedade de materiais, tornando-se o padrão para a física da matéria condensada.[101–104] No terceiro degrau, a melhoria lógica é incluir o laplaciano da densidade eletrônica (ou a densidade de energia cinética na expansão orbitalar). Abordagens como essas tornaram-se conhecidas como meta-GGA.[105] Finalmente, por conta do erro de auto-interação eletrônica presente em DFT, o quarto degrau a ser introduzido é a interação de troca exata, conhecida pela teoria Hartree-Fock, de forma *ad hoc* no funcional de troca-correlação.[106, 107] A base para a interação de troca é convenientemente fornecida pelos orbitais de partícula única do *ansatz* de Kohn-Sham para DFT.

Apesar de a DFT ser uma teoria exata, somente em sua concepção, mesmo desconhecendo o operador exato de troca-correlação, a DFT tem sua falha nos sistemas fortemente correlacionados. Isso é, sistemas onde o mecanismo de abertura de *band gap* não está associado ao potencial periódico, mas sim na localização eletrônica proveniente da forte interação entre elétrons, como por exemplo, Isolantes de Mott (onde a itinerância eletrônica é cessada pela localização eletrônica), Isolantes de Slater (no qual o cessamento da itinerância eletrônica é associada à ordenação magnética), Modelo de Stoner (em que o ordenamento magnético espontâneo é causado pela localização eletrônica) ou Isolantes de Verwey (onde as mudanças nas flutuações de carga e/ou ordenamento orbitalar são causadas por distorções na rede, conduzindo a uma transição metal-isolante). Uma forma de contornar isso é a implementação de modelos efetivos para melhorar a descrição de sistemas com forte correlação. Dentre os propostos, o modelo de Hubbard é uma das abordagens mais simples que foram formuladas para melhorar a descrição do estado fundamental de sistemas correlacionados. Isso é devido à simplicidade de sua estrutura e ao seu baixo custo computacional, apenas marginalmente maior do que os cálculos DFT *standard*. O método é chamado de DFT + U, em que se indica a correção de Hubbard com “+U” como aproximação na DFT, tornou-se rapidamente muito conhecido na comunidade de cálculo *ab initio*. Uma vantagem adicional e bastante distinta que o DFT + U oferece, certamente consiste na fácil implementação de derivados de energia como, por exemplo, forças atômicas, para serem usados em otimizações estruturais, ou derivados secundários, como constantes força atômica, para o cálculo de fônons ou constantes elásticas.

2.5 – Modelo de Hubbard

O estado eletrônico de muitos materiais com orbitais *d* ou *f* parcialmente preenchidas, bem como sólidos moleculares, é caracterizado por fortes correlações. Suas propriedades físicas não são adequadamente descritas pelos determinantes de Slater das funções de onda de uma única partícula. Materiais com fortes correlações eletrônicas exibem fenômenos fascinantes, muitas vezes com grande amplitude, como transições de metal-isolante. Assim, o fenômeno de Mott,[108] isso é, a localização dos elétrons devido à forte repulsão de Coulomb, surgiu como um paradigma central nesse domínio.[109]

No modelo de Hubbard,[110–112] equação **2.5.1**, os elétrons estão localmente distribuídos nos sítios da rede. Cada sítio pode estar vazio, conter apenas um elétron ou

conter dois elétrons. Nesse último caso, os elétrons têm que ter spins opostos. A mobilidade eletrônica é introduzida no hamiltoniano pela energia de *hopping* (transferência intersticial), e os elétrons podem interagir entre si e com o núcleo.

$$\mathcal{H}_{\text{Hubb}} = -t \sum_{\langle i,j \rangle} (c_{i\downarrow}^\dagger c_{j\downarrow} + c_{j\uparrow} c_{i\uparrow}^\dagger) + U \sum_{j,m} n_{jm\sigma} n_{jm\sigma'} \quad 2.5.1$$

Em que o número de ocupação $n_{j\uparrow}$ ($n_{j\sigma} = c_{j\sigma}^\dagger c_{j\sigma}$ – operadores de criação ($c_{i\sigma}^\dagger$) e destruição ($c_{i\sigma}$) de elétrons ou buracos) conta o número de partículas com *spin* σ ($\sigma = \uparrow$ ou \downarrow) em um dado sítio j da rede de mesmo orbital m .

Onde U e t tem a forma:

$$t = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \right] \quad 2.5.2$$

$$U = \left\langle \varphi_m(\mathbf{r}_i)_i \varphi_m(\mathbf{r}_i)_i \left| V(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \right| \varphi_m(\mathbf{r}_j)_j \varphi_m(\mathbf{r}_j)_j \right\rangle, \text{ onde } V(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) = \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

O $V(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$ é o operador que representa a interação elétron-elétron operando na função de onda que são denominadas por i e j . Com a resolução desse hamiltoniano, dois regimes são encontrados: (1) A energia total é minimizada, deslocalizando as funções de onda (estados de Bloch, $|t \gg U|$). (2) A energia total é minimizada, evitando a ocupação dupla de cada sítio, (**Figura 2.3**). Os estados localizados são preferíveis (estados de Wannier, $|t \ll U|$), que são feitos por uma combinação linear de todos os estados \mathbf{k} .

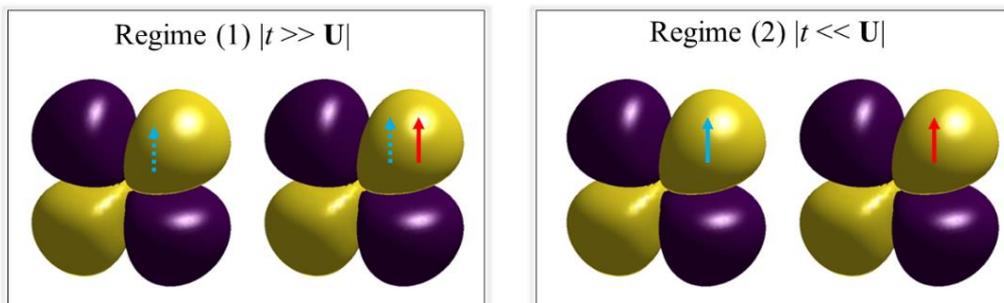


Figura 2.3 – No Regime 1 (**Figura à esquerda**) a itinerância entre os sítios é alta, favorecendo a deslocalização. No Regime 2 (**Figura à direita**) a repulsão coulombiana favorece a localização eletrônica, dificultando a dupla ocupação.

Entretanto, por serem férmions, os elétrons obedecem o princípio de exclusão de Pauli e as Regras de Hund. Assim, tem-se havido uma consciência crescente de que o acoplamento de Hund pode ser responsável por efeitos do mecanismo de desdobramento de *band gap*. [113–118] O acoplamento de Hund é a escala de energia associada à troca inter-orbital, o que diminui o custo da energia repulsiva de Coulomb ao colocar dois elétrons em orbitais diferentes com *spin* paralelo, em oposição a dois elétrons no mesmo orbital. [119] Isso abala o paradigma que estabelece *Mottness* [120] como a origem única de correlações fortes e destaca que outra classe de sistemas fortemente correlacionados, mas itinerantes, tem propriedades físicas distintamente diferentes dos isolantes de Mott.

Junjiro Kanamori, [121] em 1959, apresenta um hamiltoniano, no qual descreve o balanço entre um potencial coulombiano U , e a energia cinética ou *hopping*, t , e a energia de troca J .

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}_K = & -t \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{\sigma, m m'} (c_{i m \sigma}^\dagger c_{j m' \sigma} + \text{H.c.}) + U \sum_i \sum_m n_{i m \sigma} n_{i m \sigma'} \\
& + U' \sum_i \sum_{m \neq m'} n_{i m \sigma} n_{i m' \sigma} + (U' - J) \sum_i \sum_{m \neq m'} n_{i m \sigma} n_{i m' \sigma} \\
& - J \sum_i \sum_{m \neq m'} (c_{i \uparrow m}^\dagger c_{i \downarrow m} + c_{i \downarrow m}^\dagger c_{i \uparrow m}) + J' \sum_i \sum_{m \neq m'} (c_{i m \downarrow}^\dagger c_{i m \uparrow}^\dagger + c_{i m \uparrow} c_{i m \downarrow})
\end{aligned} \tag{2.5.3}$$

Os três primeiros termos envolvem interações densidade-densidade apenas entre elétrons com *spins* opostos no mesmo orbital (U), *spins* opostos em orbitais diferentes ($U' < U$) e *spins* paralelos em orbitais diferentes, que representa o caso que tem o menor acoplamento ($U' - J$), refletindo a primeira regra de Hund - O *spin* total S deve primeiramente ser maximizado (regra da multiplicidade máxima). Os dois últimos termos representam a interação de troca entre elétrons, no qual J tem como representatividade da troca de elétrons de *spins* no mesmo orbital e J' a troca de *spins* em orbitais distintos, também chamado de *pair-hopping*. Como já apresentado na equação (2.5.2) o t e o U , nas equações (2.5.4) são apresentados o U' e o J .

$$\begin{aligned}
U' &= \left\langle \varphi_m(\mathbf{r}_i) \varphi_m(\mathbf{r}_i) \middle| V(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \middle| \varphi_{m'}(\mathbf{r}_j) \varphi_{m'}(\mathbf{r}_j) \right\rangle \\
J &= \left\langle \varphi_m(\mathbf{r}_i) \varphi_{m'}(\mathbf{r}_i) \middle| V(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \middle| \varphi_m(\mathbf{r}_j) \varphi_{m'}(\mathbf{r}_j) \right\rangle
\end{aligned} \tag{2.5.4}$$

Esquemáticamente, estão representados na **Figura 2.4** o que cada um desses termos significa no orbital.

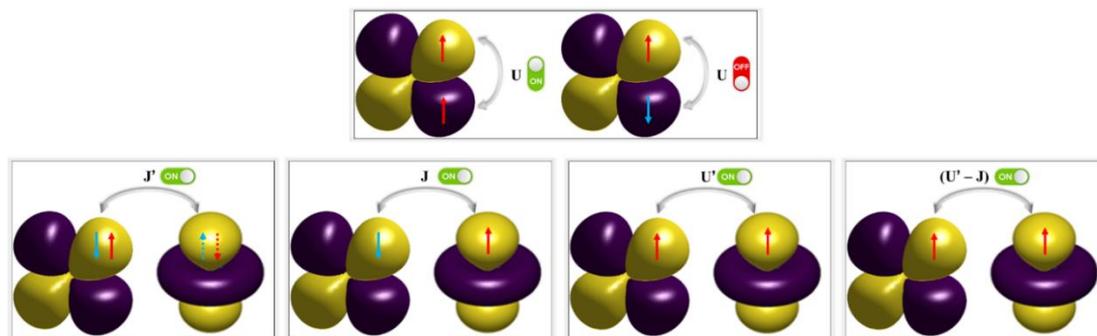


Figura 2.4 – No mesmo sítio, as componentes do hamiltoniano de Kanamori representam todas as interações (**seta de ponta dupla**) interorbitais e inter-*spins*.

Para uma leitura mais aprofundada sobre sistemas fortemente correlacionados, é recomendada a série de livros da Pavarini.[122, 123]

Sabe-se que os funcionais do tipo LDA e GGA não representam corretamente a forte interação de Coulomb *on-site* de elétrons localizados.[124, 125] Isso é um fato intrínseco, no qual a representatividade do coletivo não pode ser feita de forma reducionista.[126] Uma maneira econômica de corrigir isso é usar um termo U do modelo Hubbard. Da literatura científica, U é frequentemente introduzido como um parâmetro empírico, obtido de estudos ou experimentos computacionais anteriores. Naturalmente uma pergunta emerge: existe uma maneira padrão e confiável de determinar o valor de U ?

Tecnicamente não existe uma forma padrão, uma vez que existem várias abordagens para determinar U de forma auto-consistente a partir de cálculos *ab initio*. Por auto-consistência, significa dizer que um U *ab initio* é calculado, que quando aplicado muda a estrutura eletrônica, então um novo U é calculado e aplicado, e assim por diante, até que o valor de U tenha convergido. Fazendo desses métodos bastante confiáveis. Serão listados nas próximas seções, alguns métodos para a obtenção do U de forma auto-consistente, alguns trabalhos em andamento nesta área, alguns recursos para leitura adicional e algumas práticas recomendadas.

2.5.1 – Conceitos básicos

A ideia básica de DFT + U é que estamos substituindo o tratamento de parte da densidade de carga por um termo de correção de Hubbard, onde, de outra forma, seria tratado pelo funcional de troca-correlação escolhido. Esta correção, na prática, é geralmente um termo semelhante ao Hartree-Fock, computado do modelo Hubbard real. Um termo de contagem dupla é subtraído para remover a contribuição estimada do funcional troca-correlação original. No entanto, o termo não é definido exclusivamente, e a escolha da correção de contagem dupla afetará os resultados. A maioria dos cálculos usa um limite totalmente localizado, mais apropriado para estados fortemente localizados.

DFT + U tem o efeito de introduzir descontinuidade na energia total como uma função dos elétrons adicionados ao sistema. Na realidade, o valor de U pode ser definido em termos dessa curvatura não física presente em LDA e GGA. Uma interpretação mais intuitiva de DFT + U pode ser ilustrada pela forma da correção rotacionalmente-invariante, reduzindo os termos U e J explícitos a um efetivo $U_{\text{eff}} = U - J$, desenvolvido por Dudarev et. al.,[124] e Gironcoli et. al.,[127, 128] em que a energia de Hubbard é minimizada quando os orbitais, no operador de contagem de Hubbard, estão completamente cheios ou vazios, ou seja, nenhuma ocupação parcial devido à hibridização. Isso significa que há uma tendência de diminuir a deslocalização no cálculo. Isso explica o GGA, por exemplo, no qual tende a super-deslocalizar a densidade eletrônica. Um desenvolvimento mais recente é DFT + U + V,[129] que inclui a interação V entre sítios e pode melhorar a descrição de materiais ligados covalentemente.[130]

2.5.2 – DFT restrito (*Constrained Density Functional Theory* – cDFT)

A cDFT é um método para criar estados de carga ou *spin* localizados. Como tal, o cDFT é uma ferramenta útil para ampliar o escopo do DFT do estado fundamental para os processos de excitação, corrigindo a energia de auto-interação em funcionais de troca-correlação, energia de excitação e transferência de elétrons, bem como parametrizar hamiltonianos do modelo.[131, 132] A modificação da DFT está na introdução de um potencial auxiliar para forçar determinada região a carregar uma carga predefinida. Por uso de funções peso, que define como a carga é particionada, ou seja, as regiões onde ocorre uma maior localização eletrônica. em que a magnetização pode ser definida pela densidade de *spins*, dada pela mesma função peso.[133] Assim, o potencial cDFT é apenas a soma do potencial KS usual e do potencial de restrição, dado pela integral da

função peso sobre toda a densidade eletrônica, que também é usado no cálculo auto-consistente.

2.5.3 – Aproximação restrita de fase aleatória (*Constrained Random Phase Approximation – cRPA*)

A cRPA, desenvolvida por Aryasetiawan et al.,[134] é usada para encontrar um U dependente de frequência na função de Green que pode ser usado em DFT + DMFT, mas no limite estático pode ser usado em DFT + U.[135] Essencialmente, uma vez escolhido como definir os estados localizados e deslocalizados para o sistema, a interação de Coulomb entre os estados localizados é calculada enquanto se incluem os efeitos de triagem dos estados deslocalizados. O *constrained* vem do fato de que apenas o termo Hartree é usado para calcular a função dielétrica usada para triagem.

O método é bem adaptado para se calcular a interação efetiva para os mesmos orbitais usados em DFT + DMFT. Para usar os mesmos orbitais que em DFT + U, as funções de Wannier podem ser ajustadas, de modo que a interação de eletrônica seja próxima à interação de eletrônica de orbitais atômicos, como usados em DFT + U.

2.5.4 – Teoria da resposta linear (*Linear Response Theory – LRT*)

O método de resposta linear de Cococcioni et al.[128] define U de forma que quando aplicada, a curvatura não-física da energia total pelo número de elétrons presentes no sistema é eliminado. No DFT exato, essa é uma função linear contínua por partes, enquanto na aproximação DFT-LDA e GGA é uma função curva contínua e suave. A cDFT foi uma abordagem para corrigir isso, variando as ocupações orbitais de Hubbard e determinando a mudança correspondente na energia. A LRT aborda isso de uma maneira mais conveniente para a maioria dos códigos DFT, aplicando um potencial perturbativo variável e medindo a mudança resultante na matriz de ocupação. Uma vez que isso seja feito para várias perturbações, U pode ser calculado. Esta abordagem comumente requer que U seja calculado em uma supercélula, para evitar que os estados de Hubbard sejam afetados por imagens periódicas da perturbação.

2.5.5 – Perturbação da Teoria do Funcional da Densidade (*Density Functional Perturbation Theory – DFPT*)

Um recente procedimento para cálculo de U desenvolvido por Timrov et al.,[136] reformula o método de resposta linear de uma única perturbação em uma supercélula para uma soma de perturbações na célula primitiva, denominada de soma monocromática da célula primitiva. As vantagens desse procedimento são, em razão de não ser necessária a supercélula ou diferenças finitas, como na LRT, e a escala é linear em relação ao número de pontos- \mathbf{q} escolhidos, em que \mathbf{q} são vetores da primeira zona de Brillouin da célula unitária primitiva.

Uma limitação das implementações simplificadas de DFT + U é que os orbitais de Hubbard são tratados de uma forma que assume alguma simetria esférica. Em compostos que têm uma divisão significativa do campo cristalino, isso não é tecnicamente apropriado, devido à simetria dos orbitais. Alguns trabalhos usaram diferentes valores de U para t_{2g} e e_g em óxidos de perovskita.[137, 138] O termo de troca J também é tratado de forma mediana, o que piora o tratamento de materiais cuja localização depende do magnetismo da regra de Hund (*Hund's metal*).[139] Pode ser muito interessante determinar U , J e V para subconjuntos específicos dos orbitais de Hubbard. Isso pode fornecer um tratamento melhor de materiais orbitalmente ordenados, ou materiais onde alguns dos elétrons d formam uma banda itinerante, e tem um valor U muito menor do que os estados localizados.[140]

2.5.6 – Práticas recomendadas para o cálculo de U e J

Os valores de U são geralmente intransferíveis. Tornou-se uma prática tomar um valor de U da literatura, quando o trabalho não usa o mesmo funcional, ou a mesma implementação DFT + U , ou o mesmo material (especialmente ambientes químicos drasticamente diferentes), ou a mesma base de Hubbard ou mesmo pseudopotencial. Isso é especialmente verdadeiro para valores de U escolhidos empiricamente para uma propriedade diferente daquela estudada. Pensar cuidadosamente sobre a quais átomos e estados se desejam aplicar o U é importante. Às vezes é útil aplicar U aos estados p de oxigênio, além dos estados d metálicos em óxidos.[141] Isso é devido a uma maior localização de orbitais.[142, 143] DFT + U frequentemente introduz mínimo local na energia, relacionado às ocupações de seus estados eletrônicos. Isso é especialmente pronunciado em cálculos com polarização de *spin*. Definir manualmente a matriz de

ocupação inicial para o objeto de estudo pode ajudar a convergir para o mínimo de energia apropriado. Isso é útil ao tentar estudar diferentes estados de carga ou *spin* possíveis em um cátion metálico. Isso ajuda a acelerar a convergência.

Neste trabalho utilizou-se inicialmente o LRT, e, depois, confirmou-se os valores de U com o DFPT. Assim, serão apresentados alguns passos adotados para que se encontre um valor de U de forma auto-consistente.

U via o LRT[128, 144]:

- *Passo 1:* Definir em qual átomo a perturbação ocorrerá;
- *Passo 2:* Definido o átomo, deve-se estipular um vetor-perturbação, ou seja, deve-se ter o número de perturbações sucessivas sobre as matrizes de ocupações do determinado átomo. Obtenha a energia de um SCF na perturbação cujo valor é zero e armazene;
- *Passo 3:* Obtenha uma nova energia de SCF em vários valores de perturbações diferente de zero (por exemplo, -0,15 a 0,15) com critérios de convergência rígidos;
- *Passo 4:* Colete as ocupações das perturbações.
- *Passo 5:* Obtenha as funções de resposta e auto-consistentes da regressão linear da relação entre as matrizes de ocupações que resultam da perturbação sobre as matrizes de ocupações, **Figura 2.5 – (a)**;

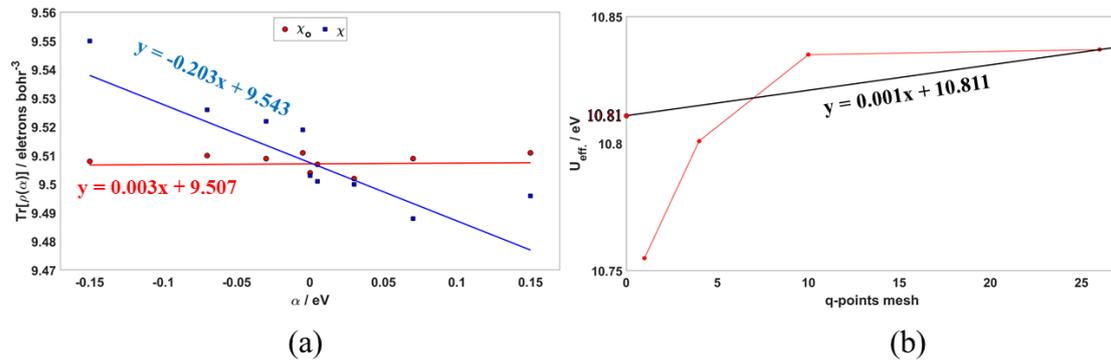


Figura 2.5 – (a) Gráfico típico de resposta linear. Cada equação da reta representa resposta resultante da densidade projetada KS para um cálculo DFT *on-site* ($\frac{\partial n_i}{\partial \alpha_i^{KS}} - \frac{\partial n_i}{\partial \alpha_i} = \chi_i^0 - \chi_i$). (b) O U_{eff} é calculado para o átomo para diferentes supercélulas. A equação da reta é apenas um artefato matemático para que o coeficiente linear tenha o menor erro possível, dentro de uma amostragem estatística.

- *Passo 6:* Calcule as funções de resposta da regressão linear de $(\chi_0^{-1} - \chi^{-1})$ para obter U .
- *Passo 7:* Calculado o U para uma primeira célula, crie uma supercélula e repita o *Passo 2* ao *Passo 7* até que exista uma convergência de U , **Figura 2.5 – (b)**.

U via o DFPT[136]:

- *Passo 1:* Definir em qual átomo a perturbação ocorrerá;
- *Passo 2:* Na rotina HP do Quantum ESPRESSO indique os pontos- \mathbf{q} ;
- *Passo 3:* Colete os valores de U da malha- \mathbf{q} ;
- *Passo 4:* Armazenado o U e a malha- \mathbf{q} , aumente a malha e repita do *Passo 2* ao *Passo 4* até que exista uma convergência de U (**Figura 2.6**).

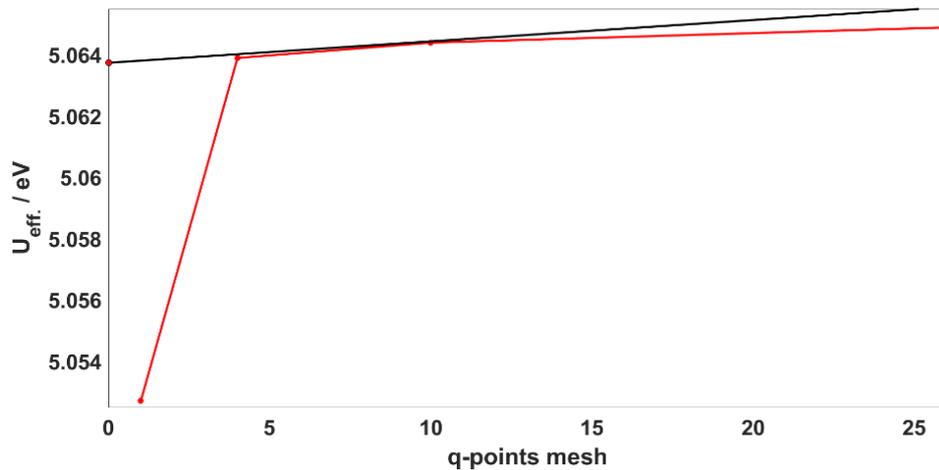


Figura 2.6 – Semelhantemente à Figura 2.5 – (b), o $U_{\text{eff.}}$ é calculado para o átomo para diferentes supercélulas. A equação da reta é apenas um artefato matemático para que o coeficiente linear tenha o menor erro possível, dentro de uma amostragem estatística.

Neste trabalho calculou-se o LRT para valores de J .¹ Basicamente, para encontrar o valor de J , deve-se:

J via o LRT[145]:

- *Passo 1:* Definir em qual átomo a perturbação ocorrerá;
- *Passo 2:* Definido o átomo, deve-se estipular um vetor-perturbação, ou seja, deve-se ter o número de perturbações sucessivas sobre as matrizes de densidades de *spin* do determinado átomo. Obtenha a energia de um SCF na perturbação cujo valor é zero e armazene;
- *Passo 3:* Obtenha uma nova energia de SCF em vários valores de perturbações diferente de zero (por exemplo, -0,15 a 0,15) com critérios de convergência rígidos;
- *Passo 4:* Colete as densidades de *spin* das perturbações.
- *Passo 5:* Obtidas as funções de resposta e auto-consistentes da regressão linear da relação entre as matrizes de densidades de *spin* que resultam da perturbação sobre as matrizes de densidades de *spin* (**Figura 2.7**);

¹No entanto, não houve mudanças nas bandas e como $\text{Fe-}d^5$ não apresenta efeito Jahn-Teller, desconsideramos o valor de J no $U_{\text{eff.}}$

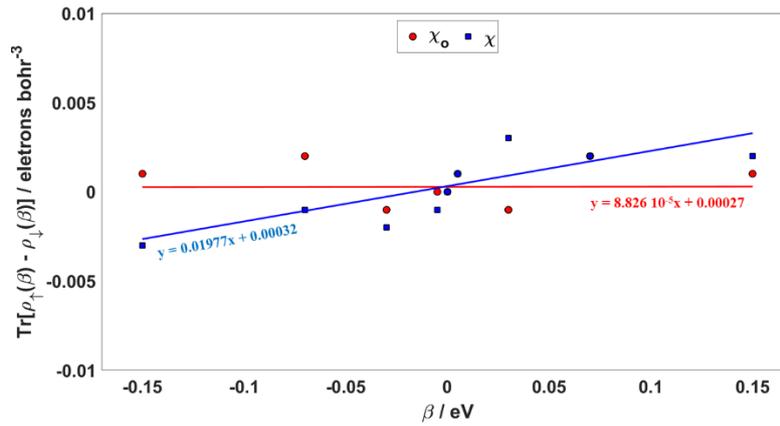


Figura 2.7 – Resposta Linear para J. Cada equação da reta representa resposta resultante das magnetizações *on-site* para um cálculo DFT ($\frac{\partial m_i}{\partial \beta_i^{KS}} - \frac{\partial m_i}{\partial \beta_i} = \chi_i^0 - \chi_i$).

- *Passo 6:* Calcule as funções de resposta da regressão linear de $(\chi_0^{-1} - \chi^{-1})$ para obter J. Use o programa em anexo para isso. Como J é um parâmetro mais local que U, não é necessário a expansão de célula.

2.6 – Benchmarking

Os resultados para condições de contorno periódico, são todos provenientes de cálculos desenvolvidos no pacote de *software* Quantum ESPRESSO[146, 147] e suas extensões. Este programa emprega o “estado da arte” da metodologia para cálculos de estrutura eletrônica de sólidos utilizando condições de contorno periódica e ondas planas para resolver as equações Kohn-Sham.

A precisão dos cálculos DFT depende da escolha de parâmetros como: (i) da energia de corte da energia cinética (E_{cut}), que controla o número de ondas planas incluídas no conjunto de funções de base, assim como a energia de corte para a densidade do potencial de carga, no que adotamos como *default* para pseudopotenciais do tipo *Ultrasoft* (USPP); (ii) da amostragem de pontos-**k**, obtido de acordo com a simetria da estrutura e (iii) da escolha do funcional de troca-correlação (XC). Testes de convergência de E_{cut} e malha de pontos-**k** para os sistemas **Goe**, **Dia**, **Hem** e **Cor** foram realizados, **Figura 2.6.1 – (a)**.

Para o efeito do potencial de XC, foi explorado por meio da utilização de diferentes descrições da aproximação do gradiente generalizado: (PBE) aproximação de gradiente generalizado de Perdew-Burke-Ernzerhof,[100] e sua revisão (revPBE) feita por Zhang e Yang,[148] e (PBEsol) o funcional de XC especialmente desenvolvido para

sólidos.[149] A escolha do funcional de XC foi seguida de acordo com os menores erros entre os dados experimentais e os resultados calculados de entalpia de formação em $T = 0$ K ($\Delta H_f^{T=0}$), módulo volumétrico (B_0), *band gap* (Δ_{gap}), e volume final de célula unitária (Volume), **Figura 2.6.1 – (b)**. Obtendo um menor erro para o funcional PBE, e assim o definindo como funcional de XC a ser utilizado para este trabalho.

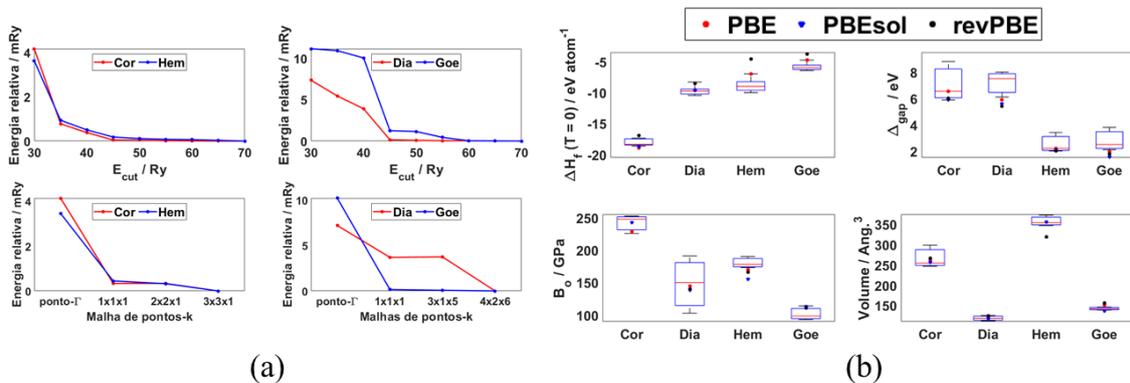


Figura 2.6.1 – (a) Convergência de E_{cut} são os gráficos superiores para os sistemas baseados em Fe (curva azul) e Al (curva em vermelho) e a convergência para a malha de pontos- k nos gráficos inferiores para os sistemas baseados em Fe (**curva azul**) e Al (**curva em vermelho**). Em **(b)** é a resposta das propriedades dos sólidos com respeito ao funcional usado, comparando com dados experimentais.[36, 150–152]

Como também mencionado, sistemas fortemente correlacionados tem como característica principal a presença de orbitais d e f , e isso se torna um impeditivo para uma descrição correta da estrutura eletrônica dos sistemas ricos em Fe. Assim, realizou-se cálculos *via* Teoria da Resposta Linear, para obtenção do parâmetro de Hubbard efetivo, U_{eff} , de forma autoconsciente para o orbitais $3d$ do Fe para **Goe** e **Hem**, seguindo as recomendações 2.5.6. Resultados estes, apresentados na **Figura 2.6.2**.

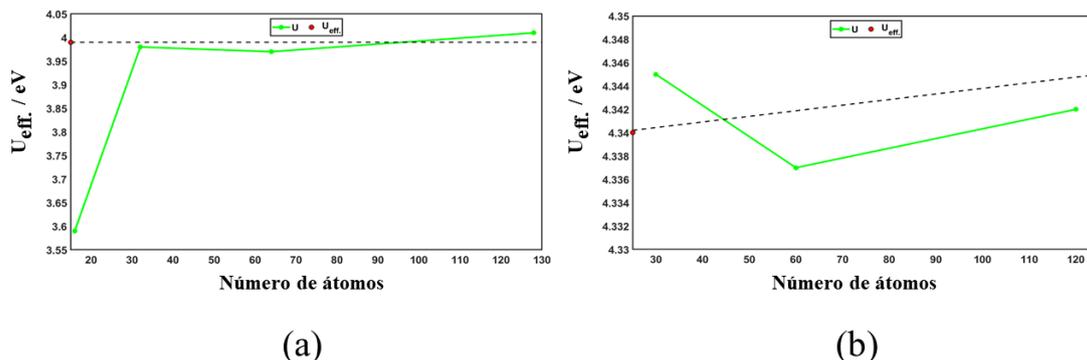


Figura 2.6.2 – Resultados para o U_{eff} para os orbitais $3d$ do Fe para (a) Goe e (b) Hem.

Uma das deficiências mais óbvias da abordagem pseudopotencial é que essa aproximação explicitamente negligencia a forma das funções de onda eletrônicas perto do núcleo.[82] As funções de pseudo-onda são escolhidas para serem tão suaves quanto possível na região central, e a estrutura nodal correta das funções de onda é perdida. Isso leva a uma boa aproximação para o cálculo das energias totais, das suas derivadas das propriedades para as quais os elementos da matriz são dominados pelas regiões fora do núcleo. No entanto, o cálculo quantitativo de muitas propriedades como parâmetros hiperfinos em RMN, espectros de transição eletrônica de alta energia (XANES), e até mesmo cargas de Bader, dependem criticamente dos detalhes das funções de onda de todos os elétrons.

Uma forma para contornar isso é recuperar a informação perdida projetando as pseudo-funções de onda de valência nas correspondentes funções de onda de todos os elétrons. A base para tal aproximação foi produzida por Peter Blöchl, na qual trabalha diretamente com as funções de onda de todos os elétrons através de uma combinação linear de ondas planas, apresentando assim uma base para a aproximação PAW. Como o cálculo é oneroso em um conjunto de base de ondas-planas para uma total relaxação estrutural e de posição atômica, optou-se em usar funcionais do tipo PAW somente em cálculos de pós-processamento. Elevando, assim, as energias de corte da energia cinética para 100 Ry e dobrando a malha de pontos- \mathbf{k} para cada eixo. Desta forma, para respeitar a essa condição, pseudopotenciais projetores que atendam ao requisito teórico de invariância de calibre (GIPAW) foram usados.

Capítulo 3 – Propriedades eletrônicas, estruturais e de superfície dos óxidos e oxidróxidos de ferro e alumínio²

Neste capítulo, é realizada uma revisão da literatura sobre os óxidos e oxidróxidos de ferro, **Goe** e **Hem**, e dos seus correspondentes isomórficos óxidos e oxidróxidos de alumínio, **Dia** e **Cor**. As energias de clivagem e de superfície foram calculadas e a energia de adsorção de água foi estimada. A reatividade química das superfícies mais favoráveis foi analisada a partir dos estudos de adsorção de água. Uma análise comparativa entre as propriedades estruturais e eletrônicas das superfícies foi realizada e discutida em detalhes. A descrição das superfícies e de sua interação com a água é a primeira etapa para investigar processos complexos relacionados a catálise, adsorção de reagentes em superfícies e difusão superficial. Adotou-se o modelo de *slab* para o estudo das superfícies supracitadas por meio de cálculos DFT/ondas planas utilizando o pacote computacional Quantum ESPRESSO.

3.1 – Aspectos computacionais

O protocolo de cálculo adotado para o estudo do *bulk* foi descrito no final do **Cap. 2 – Fundamentação Teórica**. Cálculos DFT-PBC com matriz de densidade do tipo polarização de spin foi utilizado com o funcional de troca-correlação (XC) proposto por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE).[100] Os pseudopotenciais *ultrasoft* Vanderbilt foram aplicados para substituir os elétrons centrais,[153] e os elétrons de valência foram expandidos em um conjunto de base de ondas planas. A primeira Zona de Brillouin (BZ1) foi amostrada usando o esquema Monkhorst-Pack.[94] A energia de corte das ondas planas e o número de pontos-**k** foram escolhidos para garantir a convergência de 1,0 meV átomo⁻¹ na energia total. O parâmetro de Hubbard (U_{eff}) foi incluído para os orbitais Fe 3d seguindo a Teoria de Resposta Linear (LRT) proposta por Gironcoli *et al.*[127] a fim de melhorar a descrição DFT da forte correlação eletrônica.

Os sistemas isomórficos **Goe** e **Dia** foram modelados, da sua célula unitária ortorrômbica com quatro unidades de α -MOOH [M = Fe ou Al, respectivamente] (**Figura 3.1.1-a**). Os parâmetros de rede e as estruturas geométricas foram otimizados, considerando-se um critério de convergência de 0,02 eV Å⁻¹. A energia de corte nas ondas

² Os resultados apresentados neste capítulo foram publicados na revista *Surface Science*, **708**, 121821, (2021) e escolhido como capa da edição. (DOI: 10.1016/j.susc.2021.121821)

planas foi fixada em 680 eV e uma malha de $4 \times 2 \times 6$ de pontos- \mathbf{k} no primeiro BZ, para o procedimento de otimização. Um valor de $U_{eff} = 3,9$ eV foi definido para os átomos de Fe em **Goe** usando o LRT. Após a otimização, cálculos de ponto único foram realizados considerando energia de corte de 1,07 keV nas ondas planas e malha $6 \times 4 \times 8$ pontos- \mathbf{k} na BZ para melhorar a qualidade da análise topológica de densidade eletrônica e energias.

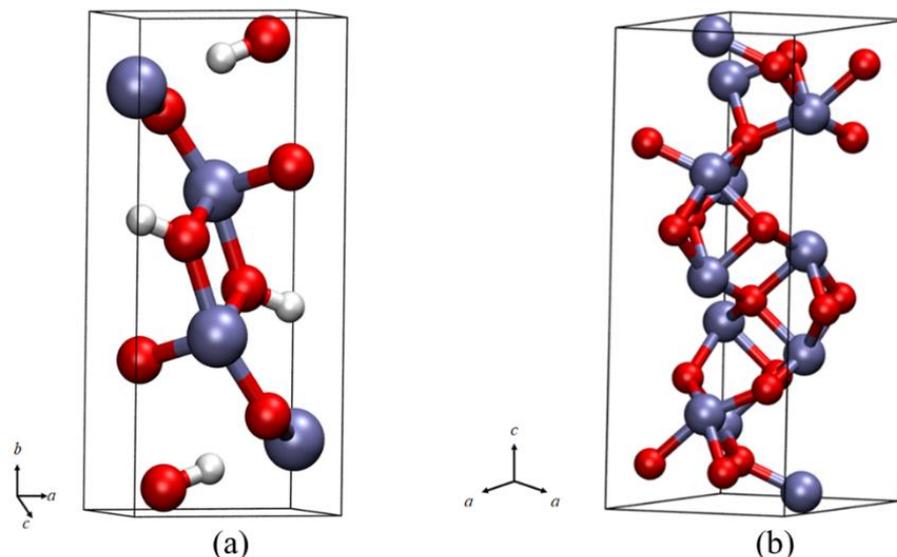


Figure 3.1.1 – Representação da célula unitária de (a) **Goe-Dia** e (b) **Hem-Cor**. Código de cores: M = Fe ou Al (azul-petróleo), O (vermelho) e H (branco).

Para os isomórficos **Hem** e **Cor**, a célula unitária hexagonal contém seis unidades $\alpha\text{-M}_2\text{O}_3$ [M = Fe ou Al, respectivamente] (**Figura 3.1.1-b**). A célula e a geometria foram otimizadas, considerando-se a energia de corte de 816 eV nas ondas planas e uma malha $4 \times 4 \times 2$ para pontos- \mathbf{k} na BZ. Cálculos no ponto foram realizados com energia de corte definida para 1,07 keV e uma malha de $6 \times 6 \times 4$ pontos- \mathbf{k} no BZ para melhorar a qualidade da análise topológica de densidade eletrônica e energias. O valor de $U_{eff} = 4,57$ eV foi definido para os átomos de Fe em **Hem**, usando-se o LRT.

As diretrizes para se determinar os protocolos de cálculo ideais para as superfícies seguem a escolha de parâmetros como: (i) Energia de corte da energia cinética (E_{cut}), pois ela controla o número de ondas planas incluídas na base. Para a (ii) amostragem de pontos- \mathbf{k} , obtido de acordo com a simetria da superfície, (iii) efeito de interação espúria de imagem através da camada de vácuo sobre a superfície e (iv) número de camadas que compõem a *slab/bulk* no modelo. O parâmetro de ordem usado para avaliação de protocolo foi a energia de clivagem, $\gamma_{cli.}$, calculado por:

$$\gamma_{\text{cli.}} = \frac{1}{2A} (E^{\text{slab}} - nE^{\text{bulk}}) \quad (3.1).$$

Na eq. (3.1), a resposta do trabalho termodinâmico ($\gamma_{\text{cli.}}$), de segregar o *bulk* em duas superfícies de área A , é dado pela diferença entre a energia do *slab*, E^{slab} , e a energia do *bulk*, E^{bulk} , uma vez que o mesmo esteja em uma quantidade estequiométrica n . [154, 155] De forma geral, os valores de γ_{cli} estão acima de $1,0 \text{ J m}^{-2}$ para óxidos, [155] no qual as energias com os menores valores estão associados às clivagens de superfícies mais estáveis. Foram escolhidas as superfícies com índices de Miller (010) para oxidróxidos MOOH ($M = \text{Fe/Al}$), **Goe** e **Dia**, cuja exposição de grupos OH são mais proeminentes. Para óxidos M_2O_3 ($M = \text{Fe/Al}$), a superfície (001) foi a escolhida, **Hem** e **Cor**, com átomos de M expostos. Essa escolha de superfícies está em pleno acordo com a literatura. [8, 15, 150, 156–160]

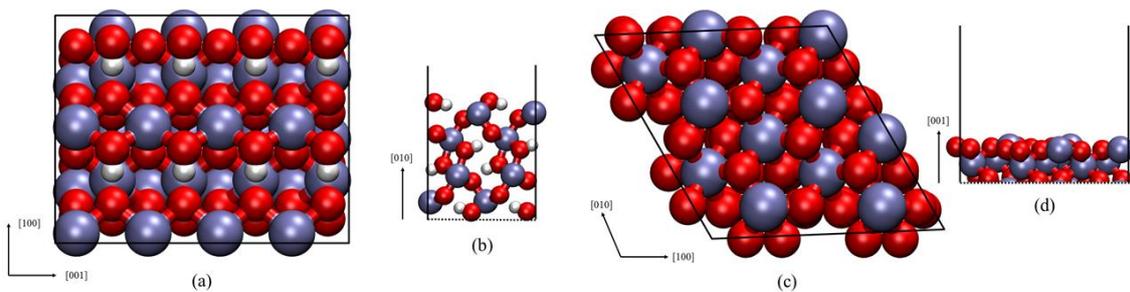


Figura 3.1.2 – Representação das superfícies pela (a) vista superior e (b) vista lateral da superfície (010) para **Goe** e **Dia**, (c) vista superior e (d) vista lateral da superfície (001) para **Hem** e **Cor**.

Deve-se considerar de forma sinérgica os critérios dos protocolos de cálculo, caso contrário, poderíamos usar muitos pontos- \mathbf{k} e um número elevado de camadas desde o início. Destaco que o custo computacional é importante para equilibrar eficiência e confiabilidade dos resultados. Conforme mostrado na **Figura 3.1.3**, a escolha deve ser compatível com os recursos computacionais. Assim, considerou-se uma convergência numérica de $\pm 0,01 \text{ J m}^{-2}$ para γ_{cli} com relação aos critérios avaliados.

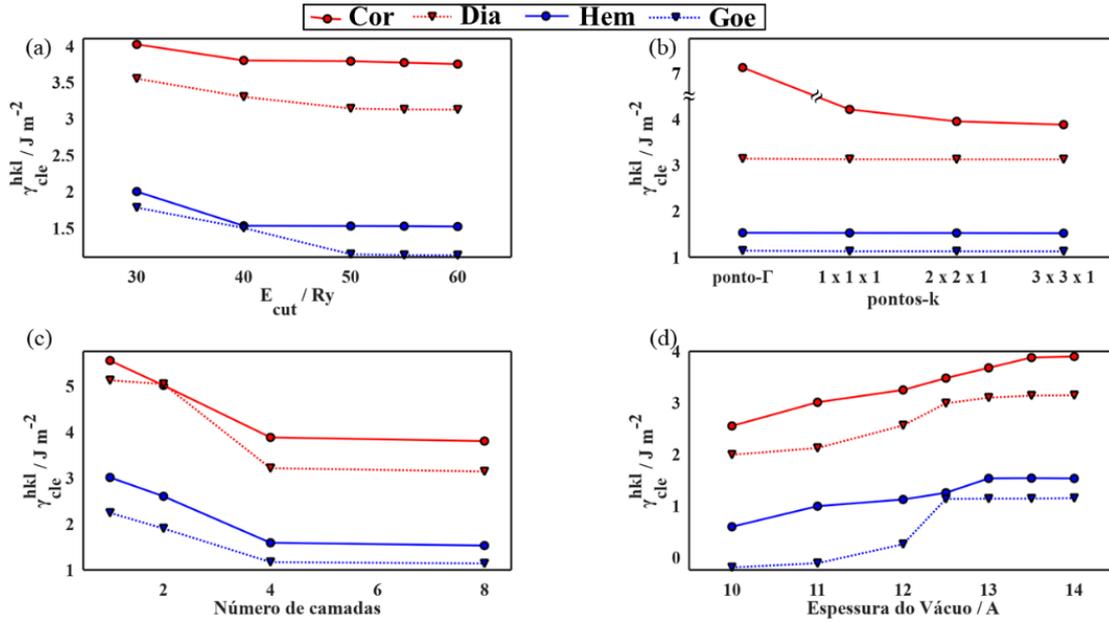


Figura 3.1.3 – Convergência de parâmetros de protocolos de cálculo. (a) Energia de corte da energia cinética. (b) Malha de pontos-k. (c) Número de camadas e (d) Espessura de vácuo ao longo da direção cartesiana z (eixo cristalográfico c).

Para todos os modelos de *slab*, foram realizados cálculos de energia de superfície, γ_{surf} , seguindo a aproximação de Soares et al.,[161] dada por:

$$\gamma_{surf.} = \frac{1}{2A} (E_A^{Slab} + E_B^{Slab}) - \gamma_{cle}. \quad (3.2).$$

Na eq. (3.2), E_A^{Slab} e E_B^{Slab} são, respectivamente, as superfícies formadas a partir da clivagem e com uma posterior relaxação/reconstrução. Caso as superfícies sejam simétricas, a diferença entre as energias E_A^{Slab} e E_B^{Slab} tendem a zero. Entretanto, no caso das superfícies assimétricas, E_A^{Slab} é significativamente diferente de E_B^{Slab} . Assim, a estabilização da superfície será de fato computada pela contribuição do grau de liberdade dos íons dada pela relaxação.

A superfície (0001) de **Hem** e **Cor** foi simulada usando, uma supercélula $2 \times 2 \times 1$, contendo 120 átomos, e vácuo de 13,15 Å ao longo do eixo *c*. As placas têm oito camadas de átomos, o que é grande o suficiente para reproduzir as propriedades de *bulk* ao longo do eixo *c*. Os cálculos foram realizados considerando-se a energia de corte de 544 eV nas ondas planas e apenas no ponto Γ . A superfície (010) de **Goe** e **Dia** foi modelada usando-se um *slab* construído com uma supercélula $1 \times 1 \times 4$ contendo 128 átomos com 12,98 Å de vácuo ao longo da direção da superfície. Os *slabs* apresentam oito camadas de átomos. A energia de corte nas ondas planas e a malha de pontos-**k** na

BZ foram ajustados para 680 eV e $4 \times 2 \times 1$, respectivamente. Otimizações de geometria em todas os *slabs* foram realizadas mantendo as últimas quatro camadas atômicas congeladas nas posições de *bulk*. Nossos testes indicam que o relaxamento é pequeno e limitado apenas às duas primeiras camadas atômicas.

Para anulação do efeito de dipolo, foram realizados testes com correções de dipolo. Por aplicação de um campo elétrico na direção oposta ao campo elétrico induzido pela formação do *slab*. As metodologias estudadas foram do tipo introdução de potencial, ou simulação de um campo elétrico adicionado ao potencial iônico (campo elétrico) e o método do meio de triagem eficaz (MP).[162, 163]

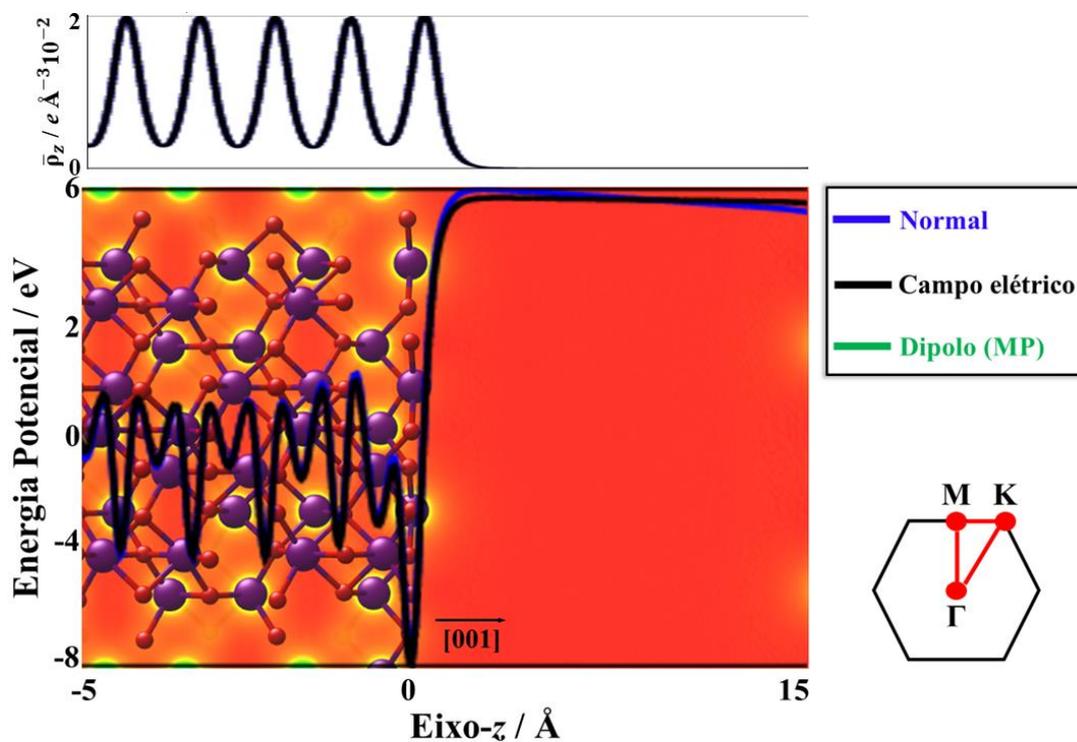


Figura 3.1.4 – A distribuição de uma densidade de carga média planar (**gráfico superior**) e o potencial médio planar (**gráfico inferior**) para a superfície (001) para **Cor**. O plano de fundo é o mapa de potencial eletrostático da superfície ($V_s(\mathbf{r})$).[164] Em termos de potencial médio plano, se uma correção de dipolo não for adicionada (**curvas em preto e verde**), o potencial tem uma inclinação no vácuo por causa de um campo elétrico artificial adicionado (**curva em azul**).

A **Figura 3.1.4** demonstra que a correção de dipolo não altera de forma significativa a estimativa da energia total e nem o potencial eletrostático médio perpendicular a superfície. Desta forma, decidiu-se não utilizar as correções de dipolo nos cálculos realizados. A diferença das energias absolutas correspondentes aos sistemas

baseados em Al foi de $5,3 \cdot 10^{-4}$ eV, para a correção com campo elétrico, e $1,4 \cdot 10^{-4}$ eV, para a correção de dipolo MP. Para os sistemas baseados em Fe, a diferença média foi de $9,8 \cdot 10^{-5}$ eV e $1,1 \cdot 10^{-6}$ eV. Em ambas as comparações, a energia relativa calculada está em relação ao cálculo sem correção de dipolo (normal). Esses valores também sugerem que os sistemas baseados em Al têm um potencial total relativamente maior que os sistemas baseados em Fe, e isso terá uma implicação enorme na energia de adsorção.

Ensaio de adsorção na superfície foram realizados, onde as moléculas de H₂O foram inicialmente coordenadas aos átomos de M da superfície. A questão da dissociação favorável de H₂O na superfície também foi examinada, uma vez que Rakovan et al.[165] observou por XPS esse mecanismo. Nesse estágio, usamos como parâmetro de ordem a energia de adsorção ($\Delta E_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ads.}}$) para verificar a interação entre as superfícies e a molécula de água. A **equação 3.3** avalia a energia de interação *via* cálculo de função de estado ($\Delta E = \sum_i \sum_j [E_i^{\text{Produtos}} - E_j^{\text{Reagentes}}]$). Em que os reagentes são a superfície limpa e a molécula de água, ambos isolados e com geometrias otimizadas, e o produto é a superfície já com a molécula adsorvida e com geometria otimizada

$$\Delta E_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ads.}} = -\frac{1}{n} [E^{\text{Surf}+n\text{H}_2\text{O}} - E^{\text{Surf}} - nE^{\text{H}_2\text{O}}] \quad (3.3).$$

Na eq. (3.3), $E^{\text{Surf}+n\text{H}_2\text{O}}$ é a energia da superfície com água, E^{Surf} é a energia da superfície sem água e $E^{\text{H}_2\text{O}}$ é a energia da molécula de água isolada em uma caixa com as mesmas dimensões do *slab*, calculada utilizando o mesmo protocolo de cálculo. O último parâmetro é o n , que representa o número de moléculas de água adsorvida na superfície. A **Figura 3.1.5** apresenta de forma esquemática os mecanismos estudados para os conjuntos de superfícies (001) para **Cor** e **Hem**, e superfícies (010) para **Dia** e **Goe**.

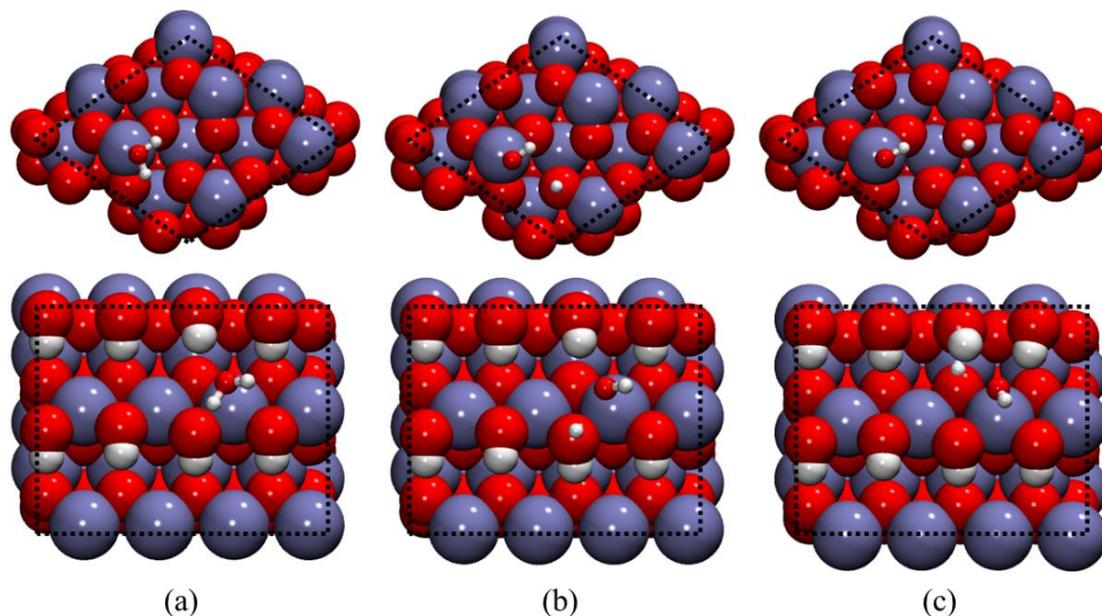


Figura 3.1.5 – Mecanismos de adsorção de água estudados. **(a)** Mecanismo Associativo para **Cor-Hem** (**superior**) e **Dia-Goe** (**inferior**). **(b)** Mecanismo Dissociativo I para **Cor-Hem** (**superior**) e **Dia-Goe** (**inferior**) e **(c)** Mecanismo Dissociativo II para **Cor-Hem** (**superior**) e **Dia-Goe** (**inferior**).

Os mecanismos citados foram baseados no trabalho de Wirth e Sallfrank,[166] e aqui adaptados para os sistemas estudados.

3.2 – Propriedades estruturais do *bulk*

Hem e **Cor** são os óxidos de ferro e alumínio mais estáveis.[167] Com a fórmula geral M_2O_3 , $M = Fe$ ou Al , respectivamente, as estruturas de **Hem** e **Cor** consistem de camadas densamente compactadas de O^{2-} com M^{3+} ocupando posições intersticiais. Os íons de oxigênio geralmente estão dispostos de forma octaédrica em torno dos íons M^{3+} . **Hem** e **Cor** são isomórficos e, em condições ambientais, são encontrados em uma rede cristalina hexagonal, ambas com grupo espacial $R\bar{3}c$ (161). **Hem** pertence à classe dos sesquióxidos de metais de transição com parâmetros de rede $a = 5,03 \text{ \AA}$ e $c = 13,75 \text{ \AA}$ [8, 151] com seis unidades de fórmula ($Z = 6$) em sua célula unitária. **Cor** é uma classe de sesquióxidos de metal representativo do bloco p . Sua célula unitária hexagonal tem parâmetros de rede experimentais $a = 4,76 \text{ \AA}$ e $c = 12,99 \text{ \AA}$. [43, 168]

Goe e **Dia** são, respectivamente, os oxidróxidos de ferro e alumínio de ocorrência natural mais comuns. São isomórficos com fórmula geral $MOOH$, com $M = Fe$ ou Al , respectivamente. **Goe** e **Dia** cristalizam em uma célula unitária ortorrômbica com quatro

unidades de fórmula por célula unitária ($Z = 4$). Os íons de oxigênio e hidroxilas são dispostos coordenativamente em torno dos íons M^{3+} , com simetria local C_{3v} . **Dia** é um oxihidróxido de alumínio, do grupo espacial $Pbnm$ (62) e tem $a = 4.40 \text{ \AA}$, $b = 9.42 \text{ \AA}$, $c = 2.84 \text{ \AA}$ como respectivos parâmetros de rede.[169] **Goe** pertence ao grupo espacial $Pnma$ (62) com $a = 4.60 \text{ \AA}$, $b = 9.96 \text{ \AA}$, $c = 3.02 \text{ \AA}$. [8, 151].

A **Tabela 3.1** mostra uma comparação entre o experimental e o valores otimizados dos parâmetros de rede e comprimentos característicos de ligação calculados no presente trabalho e relatados na literatura. Para os isomorfos baseados em Al (**Cor** e **Dia**) os valores estimados estão em muito boa concordância com barras de erro menores que $0,04 \text{ \AA}$ para os parâmetros de rede e menores que $0,01 \text{ \AA}$ para os comprimentos de ligação. Para os isomorfos baseados em Fe (**Hem** e **Goe**), as diferenças dos parâmetros de rede estimados em relação aos valores experimentais são menores que $0,15 \text{ \AA}$. Os comprimentos de ligação também são relativamente alongados em relação ao valor experimental e a diferença pode ser tão grande quanto $0,1 \text{ \AA}$.

Tabela 3.1 – Propriedades estruturais para os sistemas otimizados da **Goe, Dia, Hem e Cor.**

Hematita (α-Fe₂O₃)				
Método/XC	Parâmetros de Rede / Å		Comprimento de ligação / Å	Ref.
	<i>a</i>	<i>c</i>	Fe – O	
Experimental	5,04	13,77	1,97 2,11	[38]
Este Trabalho	5,18	13,83	2,00 2,10	-
PBC/PBE	5,00	13,85	1,93	[170]
BL/UHF	5,11	13,82	1,98 2,11	[171]
BL/UHF	5,14	13,89	2,00 2,11	
DM + PBC/PBE	5,03	13,75	2,00 2,10	[172]
DM-CF	5,18	14,07	2,00 2,16	[173]
Coríndon (α-Al₂O₃)				
Método/XC	Parâmetros de Rede / Å		Comprimento de ligação / Å	Ref.
	<i>a</i>	<i>c</i>	Al – O	
Experimental	4,76	12,99	1,86 1,97	[40]
Este Trabalho	4,79	13,02	1,86 1,98	-
PBC/PW91	4,80	13,11	1,87 1,99	[174]
BL/B3LYP	4,80	13,07	1,87 1,99	[175]
BL/LDA	4,75	12,90	1,85 1,96	
BL/PW91	4,82	13,11	1,87 2,00	

Continuação Tabela 3.1 – Propriedades estruturais para os sistemas otimizados da **Goe, Dia, Hem e Cor**.

Goethita (α-FeOOH)						
Método/XC	Parâmetros de Rede / Å			Comprimento de ligação / Å		Ref.
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	Fe – O	Fe – OH	
Experimental	4,59	9,94	3,01	1,96	2,11	[38]
Este Trabalho	4,54	10,0	3,07	2,00	2,10	-
PBC/PBE	4,60	4,60	2,99	1,95	2,10	[23]
DM-CF	4,85	10,30	3,14	1,98	2,17	[173]
PBC/PBE	4,60	9,95	3,00	2,00	2,10	[172]
PBC/PW91 + U	4,60	9,98	3,02	2,09	2,11	[176]
Diásporo (α-AlOOH)						
Método/XC	Parâmetros de Rede / Å			Comprimento de ligação / Å		Ref.
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	Al – O	Al – OH	
Experimental	4,40	9,42	2,84	1,85	1,97	[39]
Este Trabalho	4,36	9,47	2,85	1,88	1,97	-
BL/B3LYP	4,43	9,48	2,87	1,87	1,99	[177]
BL/B3LYP	4,40	9,42	2,84	1,86	1,98	[178]
PBC/PBE	4,43	9,51	2,87	1,88	1,99	[169]

† **PBC** (DFT com condições periódicas de contorno); **BL** (DFT com base localizada) **DM** (Dinâmica molecular); **UHF** (*Unrestricted Hartree-Fock*).

As propriedades geométricas estimadas dos isomórficos de Al usando diferentes metodologias relatadas na literatura também estão em muito bom acordo com os dados experimentais. Porém, a substituição do Al pelo Fe impõe um desafio aos métodos DFT, além das diferenças com os dados experimentais tenderem a aumentar. A energia de correlação desempenha um papel importante no estado fundamental eletrônico dos óxidos de ferro. Isso é parcialmente resolvido incorporando os parâmetros de Hubbard (U_{eff}).

3.3 – Propriedades topológicas, eletrônicas e magnéticas do *bulk*

3.3.1 – Análises eletrônica e magnética

De forma ilustrativa, na **Figura 3.1.2** é possível notar a magnitude do erro ao realizar um cálculo DFT *standard* comparado à um cálculo DFT + U, com relação à estrutura de dispersão de bandas para a **Goe** e **Hem**.

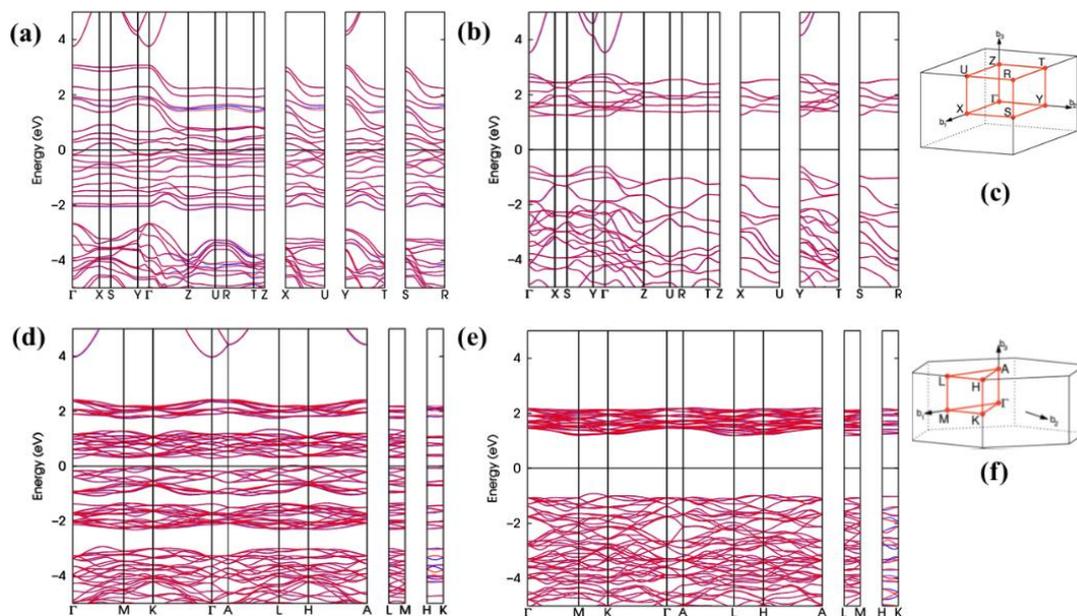


Figura 3.3.1 – Relação de dispersão para **Goe** (a) sem e (b) DFT + U = 3.99 eV. Para **Hem** (d) sem correção de Hubbard e (e) DFT + U = 4.34 eV.

Observando a **Figura 3.3.1** (a) e (d), nota-se que um determinado número de bandas tem uma maior característica parabólica para o cálculo DFT *standard* no intervalo de energia entre 0-2 eV. Esse resultado indica uma menor massa efetiva para os elétrons dos orbitais *3d* do Fe no cálculo DFT *standard*, comparado ao cálculo DFT + U, além do erro associado ao *band gap*. Como citado anteriormente, o cálculo de parâmetros anisotrópicos de Hubbard, tal como o parâmetro J proposto por Liechtenstein et al., [125, 179] mostrou pouca ou nenhuma mudança nas bandas nos sistemas baseados em Fe, **Goe** e **Hem**, sendo assim desconsiderados. Os valores de J são respectivamente: $J_{Fe}^{Goe} = 35$ meV e $J_{Fe}^{Hem} = 38$ meV, que estão em pleno acordo com os valores absolutos das integrais de Heisenberg (J_H) estendidos aos primeiros vizinhos, para os mesmos sistemas estudados nesse trabalho. [180–182] O valor pouco expressivo do parâmetro anisotrópico (J), comparado ao valor isotrópico (U), é dado como a função-resposta da regra de maximização de *spin*, isso é, pela terceira regra de Hund para os orbitais *3d* do Fe, uma vez que é observado um fraco ordenamento magnético sobre esses orbitais. Logo, não se

tem uma perturbação suficientemente significativa no mecanismo de desdobramento do *band gap* derivado de um ordenamento magnético. Isso corrobora o fato de que esses sistemas são isolantes do tipo transição de carga, ou comumente chamados de isolante do tipo *pd*. Assim, o mecanismo de abertura do *band gap* na DFT deve-se à forte correlação eletrônica dos orbitais *3d*, e não a um ordenamento magnético.

Analisando a densidade de estados projetados (pDOS) apresentado na **Figura 3.3.2**, pode-se notar que sua forma geral para as fases óxidos e oxidróxidos de Al e Fe são muito semelhantes. Observa-se a contribuição acentuada dos orbitais O-2*p* entre [-8,-5] eV para sistemas baseados em Al e [-5, 0] eV para os sistemas baseados em Fe. No qual esses se sobrepõem com os orbitais Al-3*p* e Fe-3*d*. Para todos os minerais estudados, o topo da banda de valência é formado principalmente por orbitais O-2*p*, enquanto a parte inferior da banda de condução é formada majoritariamente por orbitais Fe-3*d* em **Goe** e orbitais Al-3*p* hibridizados com orbitais Al-3*s* em **Dia** e **Cor**.

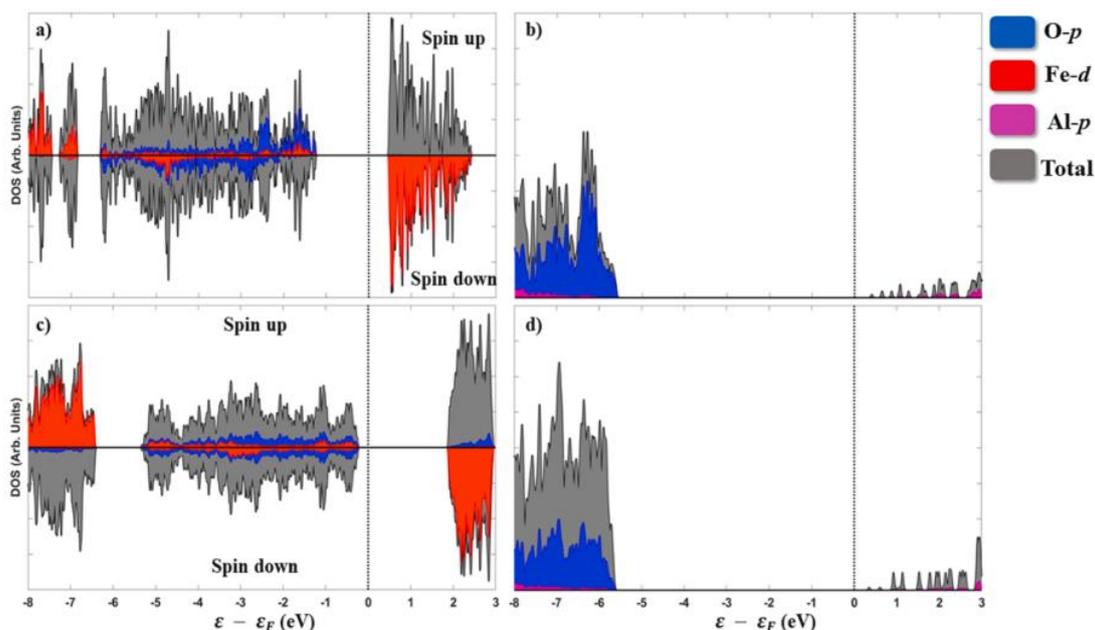


Figura 3.3.2 – Densidade de estados projetados (pDOS) da (a) **Goe**, (b) **Dia**, (c) **Hem** e (d) **Cor**.

O *band gap* em todos esses minerais é caracterizado por transferência de carga de acordo com experimentos de foto-emissão.[183–185] O *band gap* de **Goe** foi calculado em 1,66 eV, enquanto os experimentos indicam um valor em torno de 2,0 - 2,2 eV.[151, 186–188] Para **Hem**, o *band gap* foi estimado em cerca de 2,13 eV, em bom acordo com o *band gap* experimental de 2,0-2,5 eV. [186, 189, 190] O *gap* calculado de **Dia** e **Cor** é de 6,1 eV, cerca de 2 eV menor que os valores experimentais 8,5-8,8 eV.[191, 192]

Sabendo-se que os funcionais GGA-XC são conhecidos por subestimar o *band gap* dos semicondutores e isolantes.

Na **Goe** e na **Hem**, a presença de mais de um íon Fe^{3+} (d^5) na célula unitária permite diferentes configurações de *spins* no mineral. A configuração ferromagnética, com o *spin* de todos os íons de ferro alinhados, é menos estável em $26,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ (0,28 eV) para a **Goe** e $308,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ (3,19 eV) para a **Hem**, do que um estado antiferromagnético, o que está de acordo com dados experimentais.[171, 193–195] Na **Goe**, os íons de ferro são alternados ao longo da direção [010], enquanto na **Hem** está ao longo da direção [001]. As interações covalentes levam à compensação parcial de *spin*. O momento magnético local nos íons de ferro na **Goe** e **Hem** foram calculados e estão em torno de $3,82$ e $3,72 \mu_B$, respectivamente, em bom acordo com experimentos de difração de nêutrons que forneceram valores em torno $4 \mu_B$.^[62,63,64,65] Comparando com a abordagem eletrostática para Fe^{3+} em campo fraco de simetria octaédrica, que seria esperado um valor de $5 \mu_B$, os valores calculados menores sugerem compensação parcial de *spin*.

Tabela 3.2 – *Band Gap* (Δ_g) e Momento magnético de *spin* local (M_s) para **Goe, Dia, Hem e Cor.**

Hematita (α-Fe₂O₃)			
Método/XC	Δ_g / eV	M_s / μ_B	Ref.
Experimental	2,1 – 2,5	4,12	[194]
Este Trabalho	2,13	3,72	-
PBC/PQ91	2,00	3,38 – 3,45	[186]
PBC/HSE(12%)	2,56	4,16	[189]
PBC/PBE	1,17	3,60	
Coríndon (α-Al₂O₃)			
Metodo/XC	Δ_g / eV	M_s / μ_B	Ref.
Experimental	7,1 – 8,50	-	[192, 198]
Este Trabalho	6,20	-	-
PBC/PW1PW	8,60	-	[191]
PBC/PBE	6,04	-	[199]
PBC/PBEsol	5,88	-	
Goethita (α-FeOOH)			
Metodo/XC	Δ_g / eV	M_s / μ_B	Ref.
Experimental	2,0 – 2,2	3,03	[196]
Este Trabalho	1,97	3,82	-
PBC/HSE06	3,80	4,18	[200]
PBC/PBE+U(5.2 eV)	2,50	4,16	
PBC/PW91	1,97	4,10	[24]
Diásporo (α-AlOOH)			
Metodo/XC	Δ_g / eV	M_s / μ_B	Ref.
Experimental	-	-	-
Este Trabalho	6,10	-	-

3.3.2 – Análise topológica das ligações químicas

Cálculos de cargas de Bader[201, 202] e a análise topológica das ligações foram realizados para compreender as similaridades e diferenças das ligações químicas nos

isomorfos. Os resultados dos cálculos da Teoria Quântica de Átomos em Molécula (QTAIM),[201, 202] são mostrados na **Tabela 3.4**. Para os minerais contendo ferro, a ocupação de oxigênio é cerca de 70% para **Goe** e **Hem** e cerca de 85% para **Dia** e **Cor**. A maior razão de volume da bacia atômica cátion-ânion reflete o caráter iônico das ligações químicas no sistema, o que afeta o empacotamento na célula unitária e a dureza do material.

As cargas de Bader calculadas estão em torno de $+1,8e$ para o átomo de Fe em **Goe** e **Hem** e $+2,5e$ para o átomo de Al em **Dia** e **Cor**, em boa concordância com os valores relatados na literatura usando metodologia comparável.[203] O grau de ionicidade foi calculado com base no índice global de transferência de carga (c) estimado de acordo com a **equação 3.4**, em que $Q(\Omega)$ é a carga iônica calculada por QTAIM, $QI(\Omega)$ é o estado de oxidação nominal e N é o número de átomos na célula.[204]

$$c = \frac{1}{N} \sum_{\Omega}^N \frac{Q(\Omega)}{QI(\Omega)} \quad (3.4)$$

Valores de c mais altos indicam um caráter iônico mais pronunciado do sólido. O índice c foi calculado em 0,63, 0,85, 0,59 e 0,97 para **Goe**, **Dia**, **Hem** e **Cor**, respectivamente. Ambos os resultados indicam que o mineral isomórfico contendo ferro tem maior caráter covalente do que o análogo ao que contém alumínio, como esperado.[205–207] Logo, os compostos de metal do grupo principal são mais iônicos, enquanto os compostos de metal de transição são mais covalentes.

Tabela 3.4 – Bacias atômicas e cargas de Bader para a **Goe, Dia, Hem e Cor**.

Sistema	Elemento	Bacia atômica / Å ³	Ocupação / %V/V	Cargas de Bader / e	<i>c</i>
Hem (α -Fe ₂ O ₃)	Fe	8,24	31,92 (2,66)	1,77	0,59
	O	11,72	68,04 (3,78)	-1,18	
Cor (α -Al ₂ O ₃)	Al	0,51	2,40 (0,20)	2,92	0,97
	O	13,99	97,56 (5,42)	-1,95	
Goe (α -FeOOH)	Fe	8,13	23,28 (5,82)	1,84	0,63
	O	12,67	36,32 (9,08)	-1,24	
	OH	12,78	36,6 (9,15)	-1,29	
Dia (α -AlOOH)	H	1,34	3,84 (0,96)	0,64	0,85
	Al	0,52	1,76 (0,44)	2,92	
	O	14,24	48,40 (12,10)	-1,86	
	OH	13,39	45,52 (11,38)	-1,71	
	H	1,25	4,24 (1,06)	0,64	

Langmuir,[42] propôs que para que o potencial de polarização do cátion ($PP = Z_v/r$ – onde Z_v é a carga iônica nominal e r são os raios de Shannon, 0,67 Å e 0,78 Å, para o Al e Fe, respectivamente[208]) é um descritor que fornece a tendência de formação de ligações mais covalentes, tanto em sólidos quanto em superfícies. O PP teórico do Fe³⁺ é 3,8 enquanto o Al³⁺ é 4,5. Considerando a razão entre as cargas de Bader e a distância média da diferença entre o ponto crítico nuclear e o ponto crítico de ligação,³ temos que, $PP_{Goe}^{Fe} = 4,0$; $PP_{Hem}^{Fe} = 3,9$; $PP_{Dia}^{Al} = 4,8$; $PP_{Cor}^{Al} = 4,9$. Resultados que estão em perfeita concordância com os respectivos parâmetros de ionicidade de cada estrutura.

A densidade de elétrons ($\rho(\mathbf{r}_c)$) e seu respectivo laplaciano ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$) nos pontos críticos da ligação (BCPs) são mostrados na **Tabela 3.5**. De acordo com a classificação de Macchi et al.[209] e Lepetit et al.,[210] interações iônicas têm menor densidade de elétrons e laplaciano positivo nos BCPs. Para **Goe**, foi encontrado BCP correspondente a ligação de hidrogênio OH...O, caracterizado por uma pequena densidade de elétrons ($5,6 \cdot 10^{-3} e \text{ Å}^{-3}$) e um pequeno e positivo laplaciano ($2,4 \cdot 10^{-2} e \text{ Å}^{-5}$). Resultados semelhantes foram observados para **Dia** com um BCP característico para a ligação de hidrogênio

³ Calculamos o PP da mesma forma que a teórica. Entretanto, consideramos as cargas de Bader como Ze^2 e adotamos $r = \frac{1}{CN} \sum_i^{CN} |NCP(xyz) - BCP(xyz)_i|$, onde CN é o número de coordenação do sítio, NCP(xyz) e BCP(xyz) são as respectivas coordenadas dos pontos críticos nucleares e de ligação.

OH...O com 1,57 Å. Para o M – O, os BCPs têm pequena densidade de elétrons e característica Laplaciana para interações entre camadas mais próximas (repulsivas, neste caso).[204, 210]

Tabela 3.5 – Densidade Eletrônica (ρ) e seu respectivo Laplaciano ($\nabla^2\rho$) com seu significado químico no ponto crítico da ligação em **Goe**, **Dia**, **Hem** e **Cor**.

Sistema	$\rho(r_c)$ / x $10^{-2} e \text{ \AA}^{-3}$	$\nabla^2\rho(r_c)$ / x $10^{-1} e \text{ \AA}^{-5}$	Tipo de ligação	Comprimentos de ligação / Å
Goe $\alpha\text{-FeO(OH)}$	9,14	2,78	Fe—O	2,00
	7,00	3,45	Fe—OH	2,10
	0,56	0,24	OH...O	1,55
Dias $\alpha\text{-AlO(OH)}$	7,64	3,89	Al—O	1,88
	5,71	2,81	Al—OH	1,97
	3,51	0,37	OH...O	1,57
Hem $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	10,2	3,51	Fe—O ^{top}	2,00
	6,77	2,10	Fe—O ^{bottom}	2,10
Cor $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	7,61	1,97	Al—O ^{top}	1,86
	5,71	2,71	Al—O ^{bottom}	1,98

3.4 – Energia de clivagem ($\gamma_{cli.}$) e energia de superfície ($\gamma_{surf.}$)

A superfície terminada em M ao longo da direção (0001) é predominante para **Hem** e **Cor**. [8, 15, 150, 156–160] Esta superfície é particularmente estável, de acordo com cálculos DFT. [155, 211, 212] O plano de clivagem preferido de **Goe** [165] e **Dia** [33] é o (010) no grupo espacial *Pbnm* (ou (100) no grupo espacial *Pnma*). A superfície de **Goe** terminada em OH (010) é a mais favorável. [213, 214] Uma investigação teórica detalhada, que relatou os diagramas de Pourbaix de óxidos de manganês, mostrou que a superfície (010) da Groutita (MnOOH) é predominante. [215] A superfície (010)-OH é mais estável nesses minerais porque eles são uma superfície do Tipo 2 de acordo com a

classificação de Tasker,[216, 217] e o número de ligações químicas quebradas é menor ao longo deste plano em comparação com outras direções.

As energias de clivagem e de superfície estimadas para diferentes óxidos e oxidróxidos usando diferentes funcionais XC são mostradas na **Tabela 3.6**. A energia de clivagem da **Hem** e **Cor** é estimada em $1,53 \text{ J m}^{-2}$ e $3,08 \text{ J m}^{-2}$, respectivamente. A menor energia de clivagem da **Hem** reflete sua dureza menor (5,5 - 6,5 Mohs) em comparação com o **Cor** (9,0 Mohs). A energia de relaxamento da superfície da **Hem** é cerca de $0,09 \text{ J m}^{-2}$, levando à estimativa de energia de superfície de $1,44 \text{ J m}^{-2}$. No entanto, a energia de relaxamento da superfície do **Cor** é cerca de $1,7 \text{ J m}^{-2}$, resultando em energia de superfície de $2,08 \text{ J m}^{-2}$. O relaxamento das superfícies diminui as distâncias M – M em até $0,6 \text{ \AA}$ para ambas as estruturas. A diferença na energia de relaxamento é explicada com base em dois fatos. O primeiro é o caráter covalente da ligação Fe – O que compensa as mudanças de geometria por meio da transferência de densidade de elétrons, mantendo a densidade nos centros de metal quase inalterada. Um segundo fato reside na constante de Madelung superior do **Cor**, que sob a clivagem leva a um relaxamento adicional dos átomos da superfície para minimizar a energia eletrostática.

Tabela 3.6 – Energia de superfície e clivagem para as superfícies de oxidróxidos (010)-OH e óxidos (001)-M.

Sesquióxidos	XC	$\gamma_{cli.} / \text{J m}^{-2}$	$\gamma_{surf.} / \text{J m}^{-2}$	Ref.
α-Fe₂O₃	Experimental	-	1,90	[218, 219]
	Este Trabalho	1,53	1,44	-
	optB88-vdW	3,10	1,50	[155]
	DM	1,78	-	[8]
	PBE	1,75	1,06	[170]
α-Al₂O₃	Experimental	-	2,64	[220]
	Este Trabalho	3,80	2,08	-
	PBEsol	3,54	1,58	[221]
	BL/BLYP	-	1,62	[222]
α-Ti₂O₃	PBE	2,10	1,35	
α-V₂O₃	optB88-vdW	3,10	1,50	[155]
α-Cr₂O₃	PBE	3,50	2,05	
α-Mn₂O₃	SCAN/BLYP	-	1,36	[215]
	PBE	-	0,90	[223]
α-Ga₂O₃	PBE	2,20	0,90	[155]
	PBEsol	-	0,96	[224]
α-In₂O₃	PBEsol	1,50	0,80	[155]
	PBEsol	1,89	1,08	[221]
Oxidróxidos	XC	$\gamma_{cli.} / \text{J m}^{-2}$	$\gamma_{surf.} / \text{J m}^{-2}$	Ref.
α-FeOOH	Experimental	-	0,91	[218, 219]
	Este Trabalho	1,14	1,08	-
	PBE	0,75	0,43	[170]
α-AlOOH	Experimental	-	-	-
	Este Trabalho	3,14	3,14	-
α-MnOOH	SCAN	-	0,65	[215]

Apesar de serem topologicamente equivalentes, as superfícies apresentadas possuem propriedades distintas, associadas ao tipo da ligação entre Fe – O – Al. De forma geral os oxidróxidos têm energias de superfície menores do que os óxidos, e o grau de hidratação tem uma contribuição para isso.[218] A superfície para o conjunto {**Dia-Goe**}-

(010) consiste de ligação de grupos OH (M_2OH ou $\mu-OH$), ligação de grupos oxo (M_3O ou μ_3-oxo) e M^{3+} pentacoordenado. A superfície (010) é a única superfície desse conjunto que tem a coordenação total de seus oxigênios superficiais, o que provavelmente é o motivo pelo qual este é o plano de clivagem preferencial.[213] As outras superfícies com baixos índices de Miller têm íons de oxigênio de superfície com um número de coordenação igual a dois e também costumam conter íons de M^{3+} superficiais de tetracoordenados, por exemplo, nas superfícies (001), (100), (011) e (111).[8, 213]

Comparando $\gamma_{cli.}$ e $\gamma_{surf.}$ é possível notar que ocorre um relaxamento da superfície a fim de minimizar a geometria. De forma geral, a baixa energia de clivagem para os sistemas baseados em Fe, comparado aos sistemas baseados em Al, refletem a dureza de Mohs para esses sistemas. Isso é, para que ocorra uma clivagem nos planos preferenciais dos sistemas baseados em Fe, ligações do tipo Fe – O e Fe – OH são rompidas, e como apresentado no capítulo anterior, essas ligações apresentam uma entalpia de ligação menor que as ligações Al – O e Al – OH. Conduzindo assim a uma menor coesão do sólido cristalino, e por consequência, uma menor dureza de Mohs. Esses estados estão apresentados na **Figura 3.4.1**, juntamente com a função de localização eletrônica (ELF).

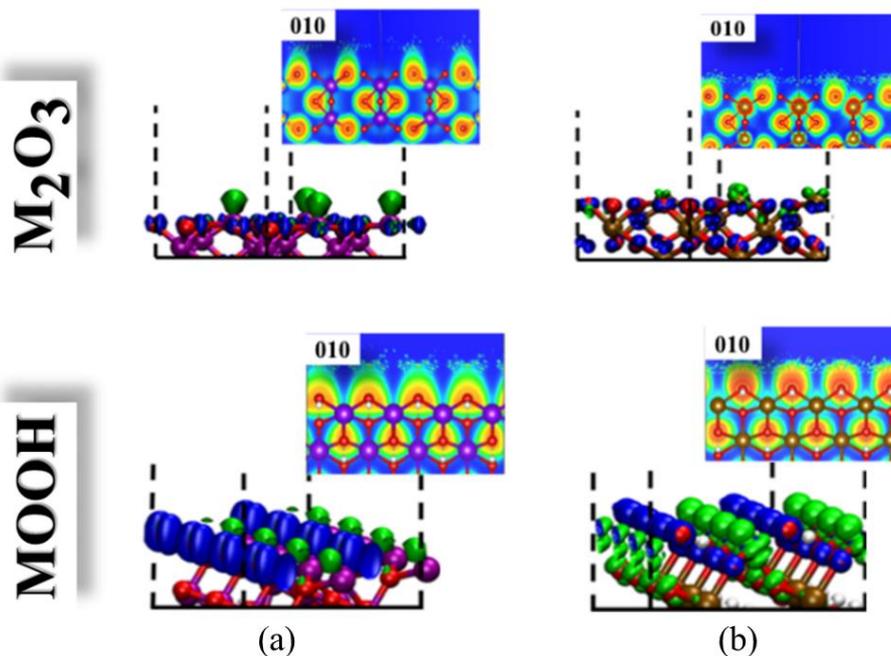


Figura 3.4.1 – Superfícies dos sistemas MOOH e M_2O_3 ($M = Fe|Al$). Em (a) temos os sistemas puros em Al - **Cor** (superior) e **Dia** (inferior) e em (b) os sistemas puros em Fe - **Hem** (superior) e **Goe** (inferior). Estão presentes os mapas **ELF** ao longo do plano (010), e os estados de borda sobre o topo da banda de valência (**azul**) e do fundo da banda de

condução (**verde**) na simetria de transição direta $\Gamma \rightarrow \Gamma$. Código de cores: Fe – Ocre, Al – lilás, O – vermelho, e H – branco.

Cargas de Löwdin ($CL = \langle \psi_{nk} | \phi_l \rangle \langle \phi_l | \psi_{nk} \rangle$) são baseadas na matriz de densidade de uma partícula definido sobre orbitais atômicos simetricamente ortogonalizados construídos a partir da densidade de estados projetada.[225] Mostra-se adequado para se comparar as mudanças na densidade eletrônica durante o relaxamento de superfícies. A carga de Löwdin nos íons Fe^{3+} não modifica mais do que $0,04 e \text{ \AA}^{-3}$ com o relaxamento. No entanto, para o **Cor**, a carga Löwdin em Al^{3+} é aumentada em $0,20 e \text{ \AA}^{-3}$, explicando a maior energia de relaxamento e modificação estrutural. A mesma tendência é observada para os isomorfos **Goe** e **Dia**. A energia de clivagem de **Goe** e **Dia** é estimada em 1,14 e 3,14 $J m^{-2}$, respectivamente, e as energias de relaxamento são 0,06 e 2,18 $J m^{-2}$, respectivamente. O caráter covalente do **Goe** permite um melhor relaxamento da densidade eletrônica na clivagem em relação ao isomorfo **Dia** mais iônico. Além disso, a ligação de hidrogênio na superfície é enfraquecida com o aumento da distância $OH \cdots O$ de cerca de $0,5 \text{ \AA}$. Também é importante destacar que o relaxamento do **Dia** leva a uma diminuição da carga de Al em cerca de $0,07e$. Este é um comportamento inesperado, uma vez que o número de coordenação diminui, mas é compensado com o relaxamento dos grupos hidroxila na superfície, diminuindo a distância Al – OH em cerca de $0,03 \text{ \AA}$.

O PZC está relacionado com a acidez das superfícies, que pode ser interpretada pela desprotonação da água adsorvida nas superfícies. Supondo que a adsorção de água seja um fenômeno local quanto à sua interação com os sítios de adsorção de M(III), espera-se que sua acidez siga a mesma tendência dos pK_a 's dos M(III) isolados. Com relação ao $Fe^{3+}_{(aq)}$ e $Al^{3+}_{(aq)}$ pK_a 's de cerca de 2,2 e 4,9, respectivamente, seria de se esperar que a diferença de PZC entre os isomorfos de Fe e Al também fosse pronunciada. No entanto, isso não é observado, uma vez que os PZC de **Dia**, **Goe**, **Cor** e **Hem** são estimados na faixa de 5,5–6,4; 6,9–9,5; 8,6–9,4 e 7,0–8,6, respectivamente.[37] Na verdade, as mudanças na estrutura da superfície forçam o centro do metal a ser cercado por átomos de oxigênio, levando a um ambiente químico semelhante.

3.5 – Adsorção de água

Mudanças na cobertura da superfície é um fator primário que controla os estados de carga de superfície. A superfície (0001) do conjunto **{Cor-Hem}** é dominada por grupos funcionais duplamente coordenados, que são previstos para serem carregados de

forma neutra na faixa de pH neutra. Há várias inconsistências[36, 226] quanto ao ponto de carga zero (PZC) ou pontos isoelétricos (IEP) para esse conjunto indicando valores em torno de pH 4-6. Para a superfície (010) do conjunto {**Dia-Goe**}, as mesmas inconsistências quanto ao PZC e IEP são observadas,[33, 36, 227] onde os valores compreendem a faixa de pH 4-7. Entretanto, todos os dados apontam que o Al quanto impureza na superfície tem como impacto o aumento do PZC.[227–230] Afirmar que o PZC está aumentando proporcionalmente à concentração de Al na superfície, tem como significado físico-químico dizer que a superfície tem uma tendência em protonar-desprotonar em faixas de pH mais elevadas.

A **Tabela 3.7** mostra a energia de adsorção de água estimada nas superfícies de (010)-óxido e (001)-óxido, com base nos mecanismos molecular e dissociativo. As energias de adsorção de água estimadas para diferentes óxidos são relatadas na **Tabela 3.7** para comparação. A energia de adsorção molecular da água na superfície (0001) da **Hem** foi estimada em 92 kJ mol^{-1} , em boa concordância com os valores relatados por Wang e Hellman[5] com uma diferença menor que 3 kJ mol^{-1} . O MD/campo de força usado por de Leeuw e Cooper[8] subestimam a energia de adsorção em mais de 45 kJ mol^{-1} . Em comparação com $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$, a energia de adsorção é estimada em cerca de 10 kJ mol^{-1} maior usando uma metodologia similar. Porém, para o $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$, Mansouri[223] encontrou uma tendência diferente com um valor estimado de $131,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ para adsorção molecular de água. Para o mecanismo dissociativo de adsorção de água, seguimos o trabalho de Wirth e Sallfrank,[166] que sugeriram dois canais para a dissociação de água nas superfícies $\alpha\text{-M}_2\text{O}_3$, conforme ilustrado na **Figura 3.1.5**. O mecanismo dissociativo é favorecido por cerca de 13 kJ mol^{-1} em comparação com o mecanismo molecular. Essa é uma tendência observada por todos os cálculos relatados na literatura, exceto para o Cr_2O_3 , no qual o mecanismo molecular é estimado em cerca de 20 kJ mol^{-1} mais favorecido no nível de teoria PW91 de Costa et al.[231]

Tabela 3.7 – Energia estimada da adsorção de água para as superfícies estudadas.

Sesquióxidos	XC	$\Delta E_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ads.}} / \text{kJ mol}^{-1}$			Ref.
		Molecular	Dissociativo I	Dissociativo II	
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Este Trabalho	92,0	105,1	96,5	-
	PBE	95,0		104,0	[6]
	DM	44,1		75,8	[8]
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Este Trabalho	118,1	147,8	126,1	-
	PBE	100,0		117,0	[6]
	BLYP	-		116,7	[222]
	PW91	120,6		153,4	[166]
	PW91+D2	135,1		174,6	
	PBE+D2	126,4		163,1	[232]
	PB3+D3	124,5		157,3	
	B3LYP	157,3		174,6	
LMP2	129,3		163,1		
$\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$	PW91	82,7		63,1	[231]
$\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$	SCAN/BLYP	131,2		-	[223]
$\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$	PBEsol	85,9		114,8	[224]
Oxidróxidos	XC	$\Delta E_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ads.}} / \text{kJ mol}^{-1}$			Ref.
		Molecular	Dissociativo I	Dissociativo II	
$\alpha\text{-FeOOH}$	Este Trabalho	54,5	69,9	67,2	-
$\alpha\text{-AlOOH}$	Este Trabalho	26,1	38,7	33,3	-

Muitas investigações foram relatadas sobre a adsorção de água em **Cor** usando diferentes funcionais XC. A energia de adsorção de água é estimada em 118,1 kJ mol^{-1} no mecanismo molecular, de acordo com os valores relatados na literatura, com diferenças não maiores que 15 kJ mol^{-1} . Adicionar a contribuição da dispersão parece aumentar as energias de adsorção estimadas. Estima-se que o mecanismo dissociativo seja favorecido em cerca de 20 kJ mol^{-1} em comparação com o mecanismo molecular. Essa tendência está de acordo com os demais valores calculados relatados na literatura. Zhou et al.[233] estimou a adsorção de água no Ga_2O_3 usando o PBEsol XC funcional. A adsorção de água estimada na superfície de Ga_2O_3 através de um mecanismo dissociativo

é estimada em $114,8 \text{ kJ mol}^{-1}$, cerca de 30 kJ mol^{-1} mais estável do que o mecanismo molecular. O Ga_2O_3 é um isomorfo de **Cor** e o gálio pertence à mesma família do alumínio, mas a energia de adsorção de água é cerca de 30 kJ mol^{-1} menor em comparação com o Al_2O_3 . Isso pode ser explicado com base no fato de que o Ga é mais macio e, portanto, o Ga_2O_3 deve ter maior caráter covalente e menor tendência a interagir com a molécula de água em comparação ao Al_2O_3 .

Faltam informações sobre a interação da água com as superfícies de **Dia** e **Goe**. As geometrias otimizadas para a adsorção dissociativa e molecular de água em **Dia** e **Goe** são representadas nas **Figura 3.1.5**. Para o mecanismo dissociativo, exploramos os dois canais propostos para **Hem** e **Cor**. No primeiro canal, um próton é adsorvido em um grupo μ_2 -hidroxo na superfície levando à energia de adsorção de água de 69,9 e 38,7 kJ mol^{-1} para **Goe** e **Dia**, respectivamente. Pode-se argumentar que este é um mecanismo de adsorção molecular, uma vez que uma molécula de água é formada ligando dois centros de metal na superfície. Com efeito, este não é um mecanismo dissociativo, mas é importante destacar as alterações na acidez dos diferentes grupos da superfície devido à sua posição ou geometria. O segundo canal apresenta o próton adsorvido em um grupo μ -oxo, com energias de adsorção de 67,2 e 33,3 kJ mol^{-1} para **Goe** e **Dia**, respectivamente. Eles são apenas 5 kJ mol^{-1} mais elevados em energia. Na verdade, no nível de teoria PBE/onda-plana é difícil dizer qual dos mecanismos é o favorecido. Ambos os mecanismos, canal 1 e canal 2, são pelo menos 13 kJ mol^{-1} mais favorecidos do que o mecanismo molecular de adsorção de água. A distância de ligação M – OH estimada de 2,05 Å e 1,98 Å para **Goe** e **Dia**, respectivamente, são maiores do que os valores estimados de 1,94 Å e 1,86 Å para **Hem** e **Cor**, respectivamente. Apesar das semelhanças estruturais dos isomorfos Al- e Fe-, as diferenças nas energias de adsorção de água de pelo menos 30 kJ mol^{-1} e na ligação M – OH de 0,1 Å são evidências de que suas superfícies apresentam reatividades químicas distintas.

As energias de adsorção de água diminuem na seguinte ordem: **Cor** > **Hem** > **Goe** > **Dia**. As cargas nos centros metálicos nas superfícies **Cor**, **Hem** e **Goe** são aumentadas em cerca de 0,15, 0,04 e 0,03, respectivamente, em comparação com os centros metálicos do bulk. No entanto, para **Dia**, a carga do Al é diminuída em cerca de 0,06e, justificando a menor energia de adsorção de água neste mineral. O ELF mostrado na **Figura 3.4.1** indica que os sítios de Al apresentam uma falta de densidade de elétrons reforçando seu caráter ácido. No entanto, para os oxidróxidos, a presença de estados de elétrons Fe 3d

desocupados na banda de condução mostrada na Figura 9 é dominante para favorecer a adsorção de água e outras espécies nucleofílicas.

Os comprimentos de ligação entre o adsorvente e o sítio de adsorção apresenta uma diferença entre os sistemas e o quanto o comprimento de correlação se correlaciona com a energia de adsorção. Esses dados estão sumarizados na **Tabela 3.8**.

Tabela 3.8 – Comprimentos médios de ligação $M_{surf.} - O_{Water}$ para cada sistema em Å.

Comprimento de ligação $M_{surf.} - O_{Water} / \text{Å}$	Superfícies			
	Cor-(001)	Hem-(001)	Dia-(010)	Goe-(010)
Associativo	1,97	2,19	2,28	2,31
Dissociativo I	1,77	1,86	1,88	1,95
Dissociativo II	1,86	1,94	1,98	2,05

Os comprimentos de ligação apresentados concatenam com as energias de adsorção.

3.6 – Considerações Finais

Os parâmetros de rede estimados de **Hem**, **Goe**, **Cor** e **Dia** e os comprimentos de ligação estão de acordo com os dados experimentais disponíveis e outros valores calculados. A análise QTAIM indicou que **Cor** e **Dia** apresentam um caráter iônico mais pronunciado da ligação do que seus isomorfos **Hem** e **Goe**, como esperado.

Os Al-isomorfos têm maior energia de clivagem do que os Fe-isomorfos, refletindo sua maior dureza. Suas energias de relaxamento também são maiores e são estimadas em até $2,18 \text{ J m}^{-2}$. As distâncias Al – Al mudam para $0,6 \text{ Å}$ com relaxamento nesses minerais. Nos isomorfos Fe, as mudanças são menores e as energias de relaxamento são calculadas em cerca de $0,09 \text{ J m}^{-2}$. A estrutura eletrônica muda nos centros de metal após a clivagem da superfície é amortecida pela transferência de densidade de elétrons facilitada pelo caráter covalente maior da ligação Fe – O. As mudanças estruturais nos isomorfos de Al são maiores, fazendo com que o centro do metal seja cercado por átomos de oxigênio e ambiente químico semelhante aos isomorfos de Fe. Isso explica, em parte, as diferenças relativamente pequenas de seu PZC em comparação com o pK_a 's de $Fe^{3+}_{(aq)}$ e $Al^{3+}_{(aq)}$ em solução aquosa. A diferença das energias de superfície é, portanto, menor, não maior que $1,0 \text{ J m}^{-2}$, entre os isomorfos Fe e os isomorfos Al.

A adsorção de água foi investigada com base no mecanismo molecular e dissociativo e comparada com os valores calculados de outros minerais. A água adsorve preferencialmente por meio de um mecanismo dissociativo em todos os minerais investigados com uma energia de adsorção de cerca de 105, 147, 70 e 39 kJ mol⁻¹ para **Hem**, **Cor**, **Goe** e **Dia**, respectivamente. O mecanismo molecular para adsorção de água é pelo menos 10 kJ mol⁻¹ menos favorecido em comparação com a *via* dissociativa. Finalmente, as diferenças nas propriedades estruturais e eletrônicas dos Fe- e Al-isomorfos explicam as diferenças das energias e geometrias de adsorção de água. Na verdade, eles apresentam propriedades químicas e reatividades distintas, indicando que podem desempenhar papéis diferentes em muitos processos geoquímicos envolvendo esses minerais e na imobilização de íons perigosos em suas superfícies.

Apesar das aparentes dissimilaridades estruturais e composições químicas intersuperficiais, {**Cor-Hem**}-(001) e {**Dia-Goe**}-(010) mostram muitas propriedades em comum. Todas essas superfícies são isolantes que preferencialmente exibem uma certa polaridade e grande interação com a molécula de água. Apesar da formação da superfície, a estrutura eletrônica manteve-se inalterada, isso é: os sítios doadores de densidade eletrônica permaneceram preferencialmente sobre as hidroxilas para os sistemas MOOH e sobre os grupos oxo para os sistemas M₂O₃. Enquanto os sítios aptos a receberem densidade eletrônica permaneceram sobre os sítios metálicos. De forma qualitativa, sistemas baseados em Al têm relativamente elevado potencial eletrostático local, promovendo uma drástica mudança das propriedades das superfícies. Isso por sua vez tem uma implicação direta na adsorção de espécies.

Capítulo 4 – Substituição isomórfica de alumínio em goethita e hematita

Os sistemas **Goe**, **Hem** e seus isomórficos **Dia** e **Cor** constituem as principais ocorrências naturais para óxidos férricos e oxidróxidos. Por desidratação térmica, **Goe** e **Dia**, respectivamente, dão origem a **Hem** e **Cor** por transformações topotáticas.[234] Na verdade, esse tipo de transformação permite por si só explicar por que a **Hem** e **Cor** são os óxidos mais estáveis do ponto de vista termodinâmico. As transformações topotáticas podem existir somente entre sólidos exibindo relações estruturais. Dessa forma, calculamos o processo de substituição de Fe por Al, sob a luz dos cálculos DFT com condições periódicas de contorno (DFT-PBC), implementadas no Quantum ESPRESSO. Posteriormente, calculamos as propriedades termodinâmicas que atuam para a estabilidade da reação topotática. O objetivo deste capítulo é investigar o processo de desidratação térmica de **Goe-Dia** em que, respectivamente, dão origem a **Hem-Cor** por transformações topotáticas.

4.1 – Aspectos computacionais

Cálculos DFT-PBC com matriz de densidade do tipo polarização de spin foi utilizado com o funcional de troca-correlação (XC) proposto por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE).[100] Os pseudopotenciais *ultrasoft* Vanderbilt foram utilizados para substituir os elétrons centrais,[153] e os elétrons de valência foram expandidos em um conjunto de base de ondas planas. A primeira Zona de Brillouin (BZ) foi amostrada conforme o esquema Monkhorst-Pack.[94] A energia de corte das ondas planas e o número de pontos-**k** foram escolhidos para garantir a convergência de 1,0 meV átomo⁻¹, na energia total. O parâmetro de Hubbard (U_{eff}) foi incluído para os orbitais Fe 3d seguindo a Teoria de Resposta Linear (LRT) proposta por Gironcoli *et al.*[127] a fim de melhorar a descrição DFT da forte correlação eletrônica.

Para estudar um maior número de sistemas dentro de um extenso espectro de substituição de Fe por Al, adotamos a aproximação da supercélula. Essa aproximação consiste em aumentar o número de unidades de repetição em um determinado eixo. Dessa forma, para a **Goe-Dia** crescemos em quatro vezes ao longo do eixo cristalográfico *c*, atingindo um total de 64 átomos (16 unidades de MOOH), **Figura 4.1-a**. Para a **Hem-Cor**, foi acrescido em mais uma unidade ao longo do eixo cristalográfico *a*, com um total

de 120 átomos (24 unidades de M_2O_3), **Figura 4.1-b**. Para cada inserção de Al nos sistemas, há concentração equivalente em fração molar, $(Al/(Fe + Al))$. Assim, para evitar qualquer problema associado à leitura e interpretação de dados, chamaremos os sistemas livre de defeitos pelos respectivos nomes aos quais estão sendo referidos até o momento, **Goe, Dia, Hem** e **Cor**. Os sistemas com o Al inserido será identificado por de **AlGoeX** e **AlHemX**, onde **X** corresponde ao grau percentual de Al inserido.

Os sistemas isomórficos **Goe** e **Dia** foram modelados considerando-se a otimização das estruturas geométricas dentro de um critério de convergência de $0,02 \text{ eV } \text{Å}^{-1}$. A energia de corte nas ondas planas foi fixada em 50 Ry e malha de $4 \times 2 \times 6$ de pontos-**k** na primeira BZ para o procedimento de otimização. O valor de $U_{eff} = 3,9 \text{ eV}$ foi definido para os átomos de Fe em **Goe** usando o LRT.

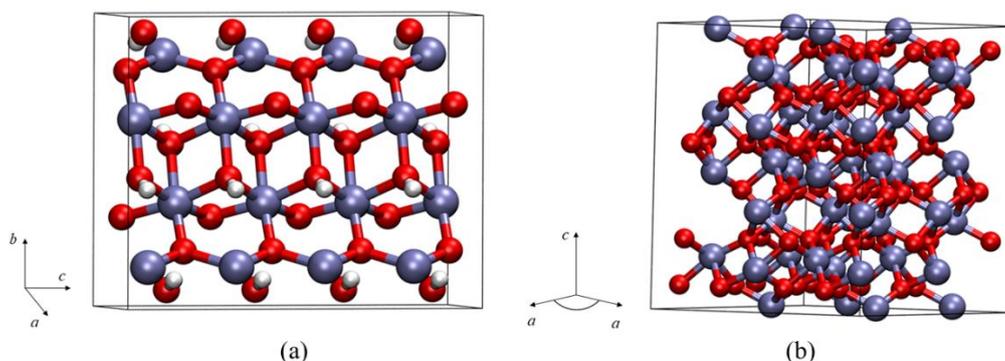


Figure 4.1 – Representação da célula unitária de (a) **Goe-Dia** e (b) **Hem-Cor**. Código de cores: M = Fe ou Al (azul-petróleo), O (vermelho) e H (branco).

Para os isomórficos **Hem** e **Cor**, a célula e a geometria foram otimizadas considerando a energia de corte de 50 Ry nas ondas planas e uma malha $3 \times 3 \times 1$ para pontos-**k** na BZ. O valor de $U_{eff} = 4,57 \text{ eV}$ foi definido para os átomos de Fe em **Hem** usando o LRT.

Cálculos de dispersão de fônons foram realizados por interpolação a partir de uma malha $1 \times 1 \times 1$ de vetores-**q** para as células unitárias. As propriedades termodinâmicas envolvendo densidade de estados vibracionais (vDOS) foram calculadas usando a aproximação quase harmônica (QHA) implementado no QE.[235] Para melhorar a qualidade da análise topológica de densidade eletrônica e energias, após a otimização da célula unitária, cálculos nSCF foram realizados considerando energia de corte de 50 Ry nas ondas planas e malha $6 \times 4 \times 8$ pontos-**k** na BZ para **Goe-Dia**. Para a **Hem-Cor** a

mesma metodologia foi utilizada com energia de corte definida para 50 Ry e uma malha de $6 \times 6 \times 3$ pontos-**k** no BZ.

4.2 – Análises estruturais e eletrônicas

As transformações topotáticas podem existir somente entre sólidos exibindo relações estruturais. Nessas condições, os deslocamentos de átomos são reduzidos de modo que os processos de desidratação sejam realizados a uma temperatura relativamente baixa e, então, relações vetoriais podem ser estabelecidas entre os parâmetros de rede das duas estruturas.[38]

Devido ao intemperismo ambiental, Al e Fe podem estar intimamente associados via mecanismo de substituição isomórfica de Al em sistemas baseados em Fe ou coprecipitação consistindo de Al e Fe.[236] A substituição de Al causa distorções estruturais e eletrônicas nos sistemas baseados em Fe, à medida que a concentração de Al aumenta. Trabalhos experimentais sugerem existir um limiar para a concentração de 33% Al para a **Goe** e 16% para a **Hem**. [237, 238]

Estruturalmente, e de forma generalizada, a inserção de Al causa uma contração dos parâmetros de rede dos sistemas baseados em Fe, **Figura 4.2** para a **Goe** e **Figura 4.3** para **Hem**. A contração do volume, em média, é cerca de 6,81% por Al inserido para **Goe** e 2,00% por Al inserido para a **Hem**. Essa contração do volume é apontada por Navrotsky e Davies,[239] como uma incompatibilidade de volume molar entre **Goe** e **Dia**, e **Hem** e **Cor**, respectivamente. Isso por sua vez, deve-se a incompatibilidade de raios iônicos, no qual introduz a tensão na rede cristalina, resultando na estabilização das ligações e permitindo que o *stress* químico e, conseqüentemente, o volume sejam menores.

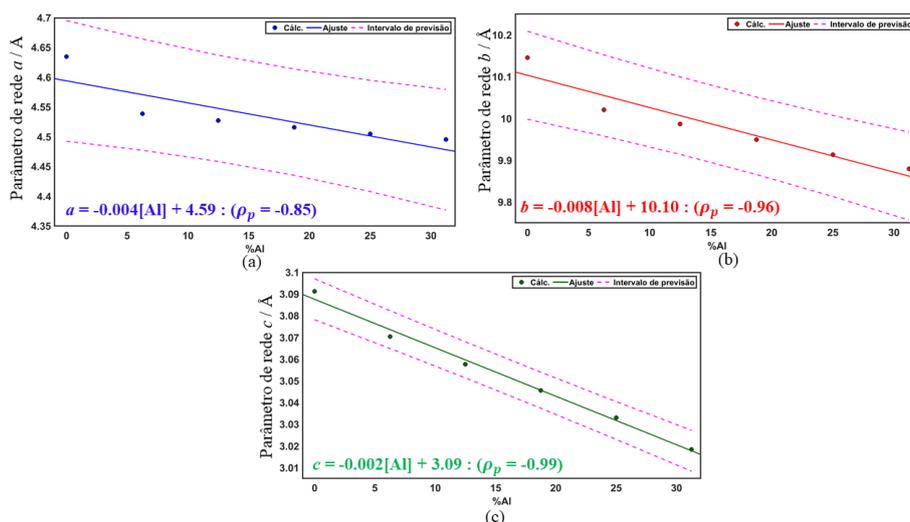


Figura 4.3 – Relação dos parâmetros de rede com a concentração de Al (**pontos**) a equação da reta para (a) Parâmetros de rede a ($R^2 = 72$) (b) Parâmetros de rede b ($R^2 = 91$) (c) Parâmetros de rede c ($R^2 = 99$). Intervalo de previsão dentro de 95% de confiança.

A mesma tendência é confirmada por valores reportados na literatura.[240–245] Comparando-se os parâmetros de rede experimentais de **Goe** e **Dia**, observa-se que os parâmetros b apresentam a maior diferença em cerca de $0,53 \text{ \AA}$, que deve ser comparada com a inclinação do ajuste linear estimado em $0,58 \text{ \AA}$. No caso de **Hem** e **Cor**, a maior diferença é para o parâmetro c , cerca de $0,84 \text{ \AA}$, que deve ser comparado com a inclinação do ajuste linear estimado em $0,72 \text{ \AA}$.

Correlações lineares semelhantes foram obtidas por Blanchard et al.,[183] Ruan et al.,[246, 247] e Blanch et al.[183, 248] Li et al.[249] obteve a mesma tendência na diminuição dos parâmetros de rede de **Hem** sintetizado com diferentes graus de substituição de Al e analisadas por medidas de análise de difração de raios X síncrotron e análise de Rietveld.

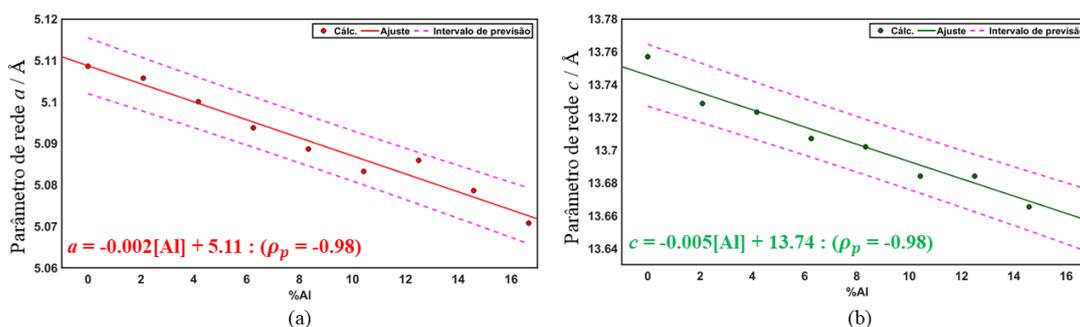


Figura 4.4 – Relação dos parâmetros de rede com a concentração de Al (**pontos**) a equação da reta para (a) Parâmetros de rede a ($R^2 = 97$) (b) Parâmetros de rede c ($R^2 = 96$). Intervalo de previsão dentro de 95% de confiança.

A substituição do Fe^{3+} por íons menores Al^{3+} resulta em ligações mais curtas de Al–O que contribuem para a redução dos parâmetros de rede. Os parâmetros de rede b para **AlGoe** e c para sistemas **AlHem** diminuem mais em comparação com os outros parâmetros de rede, como consequência do encurtamento das cadeias de ligação ao longo desses eixos. Nos sistemas **AlGoe**, os octaedros que compartilham cantos estão principalmente ao longo do eixo b . Com a inserção de Al, há redução no canto compartilhado ao redor da estrutura defeituosa ao longo de b . Portanto, como efeito global, o eixo b tem diminuição significativa em relação aos outros eixos. Da mesma forma, a estrutura da **Hem** é composta de octaedros FeO_6 ligeiramente distorcidos que compartilham uma borda para formar cadeias octaédricas paralelas ao plano basal e uma face compartilhada ao longo do eixo c . Devido ao encurtamento da cadeia de ligação pertencente ao compartilhamento de face, o eixo c tem uma diminuição drástica em comparação com o eixo a . Além do menor tamanho do Al em comparação ao Fe, as análises de Bader indicam um caráter positivo mais forte no Al (+ 2,92e) do que no Fe (+ 1,84e). Isso sugere um aumento do caráter iônico de **AlGoe** e **AlHem**, com átomos de oxigênio (-1,25e) sendo mais atraídos por Al, diminuindo o comprimento da ligação Al – O.

De forma esquemática mostrada na **Figura 4.5**, utilizando a simetria local octaédrica do centro metálico, as bandas formadas majoritariamente por orbitais Al- p ($t_{1u}^* + a_{1g}^*$) contribuem somente para a banda de condução com intervalos de energia acima das bandas formadas por orbitais Fe- d ($e_g^* + t_{2g}^*$). O topo da banda de valência é majoritariamente formado por orbitais não-ligantes do O- p (t_{1g}^*). Dentro de uma aproximação molecular, os orbitais com simetria e_g e t_{2g} do Fe formam ligações do tipo (σ , π) com orbitais do O de mesma simetria. Ao ser substituído por um Al, a faixa de energia que cada banda se encontra não se altera. Apesar do aumento de concentração de Al nos sistemas baseados em Fe, o *band gap* não sofre mudanças significativas. Logo, o *band gap* desses sistemas, tanto com Al inserido quanto o sistema puro, constitui a ampla classe de materiais do tipo transição de carga ou isolantes do tipo *pd*.

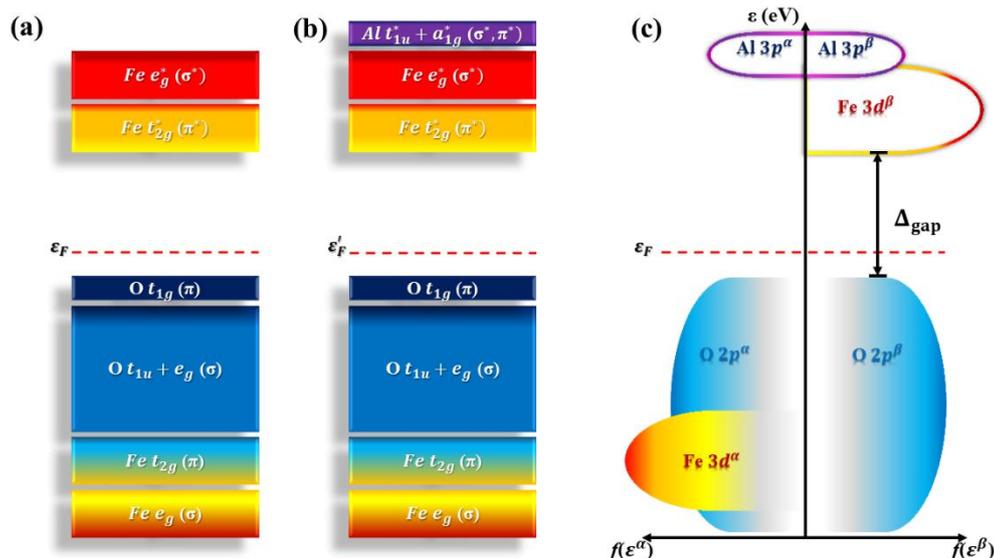


Figura 4.5 – Representação de aproximações moleculares para (a) Sistema baseado em Fe (b) Sistemas baseados em Fe com Al inserido e (c) Representação de densidades de estados para os sistemas baseados em Fe com Al inserido.

Os resultados de espectroscopia de absorção de raios X corroboram esses resultados.[250] A maior sobreposição dos orbitais das ligações Al – O – Fe aumenta, em geral, p grau de distorção dos octaedros de Fe. Nos octaedros distorcidos, a mistura dos orbitais $3d$ de Fe com os orbitais $2p$ dos ligantes de oxigênio relaxa o caráter proibido da transição dipolo próximo a borda-K de Fe.[250, 251] Este fenômeno pode ser atribuído ao aumento da atração coulômbica nos orbitais de valência mais externos por uma extensão considerável da doação de densidade eletrônica de Fe para os átomos vizinhos.

4.3 – Análise Termodinâmica

4.3.1 – Reação topotática $\alpha\text{-M}_2\text{O}_{3(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightarrow 2\alpha\text{-MO(OH)}_{(s)}$

Termodinamicamente, a reação topotática foi estimada a partir da reação a seguir:



Para facilitar comparações entre previsões computacionais e propriedades mensuráveis experimentalmente (como a concentração de Al a uma temperatura finita), cálculos de energias de inserção de Al proveniente da DFT, $\Delta E(x)$, foram convertidos em energias de inserção de Al dependentes da temperatura, ou seja, determinou-se a energia livre de reação de Helmholtz padrão, $\Delta F^0(T, x)$, por meio da relação:

$$\Delta F^0(T, x) = \Delta E(x) + \Delta F^0_{\text{vib}}(T, x) \quad (4.3)$$

Na qual $\Delta F^0(T, x)$ é a energia livre de Hemholtz padrão decomposta por soma das contribuições eletrônica, $\Delta E(x)$, e vibracional, $\Delta F_{vib}(T, x)$, **equação 4.3**. Por uma questão de consistência, estimamos as diferentes contribuições por unidade de fórmula. Assim, pela definição de energia livre de Helmholtz, temos que computar para cada um desses termos as contribuições entrópicas e de energia interna com dependência da temperatura. Logo, o primeiro termo a ser computado é o ΔE , no qual representa a contribuição eletrônica calculada em 0 K. Estruturas de **Goe** e **Hem** foram calculadas com diferentes proporções de Al substituídos. Os parâmetros de rede e a geometria foram relaxados e o ΔE , calculado segundo a equação **4.4**

$$\Delta E(x) = 2E^{AlGoeX} - (1-x)E^{Hem} - (x)E^{Cor} - E^{H_2O} \quad (4.4).$$

O $F^0_{vib}(T,x)$ foi estimado pela equação **4.5**,

$$F^0_{vib} = U^0_{vib} - TS^0_{vib}, \text{ para } \alpha = \text{Goe, Hem, Dia, Cor} \quad (4.5).$$

A partir de cálculos de fônon na aproximação quase-harmônica, utilizando as funções termodinâmicas apropriadas foram estimados os valores de $U_{vib}(T)$ e $S_{vib}(T)$ e, conseqüentemente, $F_{vib}(T)$ conforme a equação **4.5**. O U_{vib} é a contribuição térmica dos fônons na temperatura T adicionada pela energia do ponto zero (ZPE). Os cálculos são realizados sob volume constante em que as contribuições de relaxamentos locais foram levadas em conta. As contribuições devidas à expansão de volume para as entropias vibracionais foram desprezadas. O cálculo do ΔF^0_{vib} da reação representada pela eq. **4.2**, evocando a aditividade das contribuições térmicas e vibracionais,[252] pode ser calculada conforme a equação **4.6**

$$\Delta F^0_{vib}(T,x) = \left[2((1-x)F^{Goe}_{vib} + xF^{Dia}_{vib}) - ((1-x)F^{Hem}_{vib} + xF^{Cor}_{vib} + F^{H_2O}_{vib}) \right] \quad (4.6).$$

A energia de coesão, E^x_{coh} . (eq. **4.7**), é a energia necessária para dissociar um sólido em entidades separadas, geralmente os átomos.[87] Para uma dada estrutura, uma maior diferença eletronegativa entre um ânion e um cátion, resulta em uma energia coesiva mais forte, devido a um aumento da contribuição iônica

$$E^x_{coh} = \frac{1}{N} \left(E^x - \sum_i n_i \mu_i \right) \quad (4.7).$$

E^x é a energia absoluta dos sistemas **AlHemX** e **AlGoeX**, com **X%** de substituição de Al, μ_i corresponde ao potencial químico das espécies do átomo isolado usando uma célula cúbica de 10^3 \AA^3 , e n_i é o número de i -espécies; N é o número total de átomos. Além de ser um descritor para avaliação do aumento da estabilização cristalina dos sistemas, é um parâmetro indicativo de aditividade termodinâmica, pois, se justifica pela energia de coesão apresentar uma linearidade com relação ao aumento da concentração de Al nos sistemas baseados em Fe.

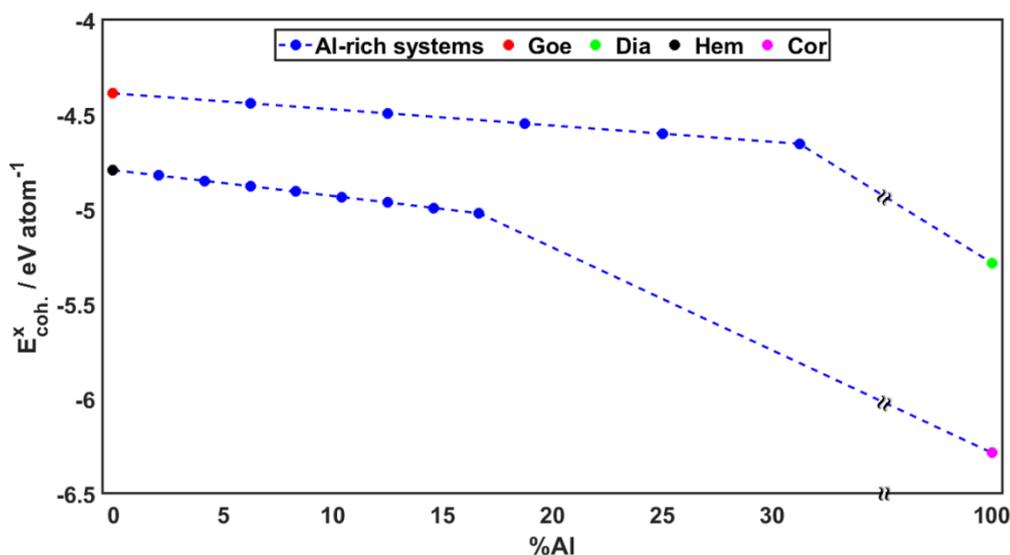


Figure 4.6 – Energia de coesão para os sistemas puros e os sistemas com inserção de Al.

A estabilização das ligações químicas está totalmente correlacionada com o aumento da concentração de Al nos sistemas. Isso se deve à maior entalpia de ligação de Al – OH ($547,0 \text{ kJ mol}^{-1}$),[253, 254] em comparação com Fe – OH ($366,0 \text{ kJ mol}^{-1}$),[253, 254] significando que o Al^{3+} pode se ligar mais fortemente com grupos hidroxila no sistema **AlGoe**. O mesmo ocorre para entalpia de ligação Al – O ($501,9 \text{ kJ mol}^{-1}$),[253, 254] que substituíram as ligações Fe – O ($407,0 \text{ kJ mol}^{-1}$),[253, 254] na **AlHem**. As entalpias de rede de 6630, 6280, 15920 e 16310 kJ mol^{-1} foram estimadas para **Dia**, **Goe**, **Hem** e **Cor**, respectivamente.[253] No entanto, uma lacuna de miscibilidade é observada experimentalmente em ambos os minerais com uma substituição máxima de Al de 33% em **Goe** e 17% em **Hem**. [237, 238]

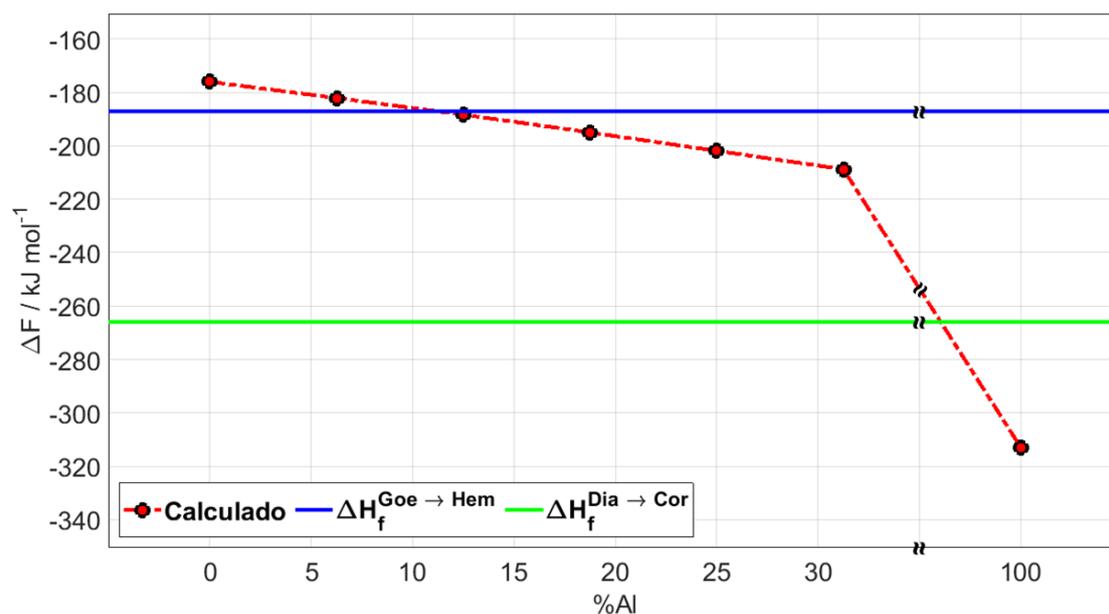


Figura 4.7 – Energia livre de Helmholtz para a reação topotática a 298 K com variação de concentração de Al, comparando com os valores experimentais.[41, 45] Resultados da relação de dispersão e densidade de estados vibracionais estão presentes no **Anexo III**.

Muitos trabalhos[248, 255, 256] mostraram um desvio para o vermelho (*red-shift*) nos espectros vibracionais de **Dia** e **Cor** em comparação com seus isomórficos **Goe** e **Hem**. Esses desvios para o vermelho são devido à maior resistência da ligação Al – O, em comparação com a ligação Fe – O. Majzlan e colaboradores analisaram, por calorimetria de fusão de alta temperatura, a termodinâmica das soluções sólidas **Hem–Cor**[238] e **Goe–Dia**. [237] Eles mostram que as entalpias de mistura são positivas em ambos os casos e o excesso de entropia é importante na formação de solução sólida.[238] Os autores também argumentam que a incompatibilidade de volume entre as fases primitivas, que é em torno de 16-17% em ambos os casos, tem um papel importante na entalpia de mistura positiva.[237] Davies e Navrotsky[239] observaram que, para uma determinada incompatibilidade de volume, as entalpias de mistura tornam-se substancialmente mais positivas à medida que as cargas nominais nas espécies sendo misturadas aumentam.

Estes resultados são muito interessantes porque mostram que o conteúdo de Al em **AlGoe** e **AlHem** pode ser afetado pela história geológica da amostra. Conforme apontado por Sun et al., um sistema ternário (Al – O – Fe) pode formar várias fases metaestáveis e isso é especialmente esperado com a maior energia de coesão observada nos óxidos.[257]

Assim, o aumento da temperatura pode favorecer a formação de fases com um teor de Al maior que o mínimo.

Ao se levar em conta o potencial químico da água no meio, equação 4.8, podemos avaliar o papel da água na estabilidade das fases

$$\Delta F(T, p_{H_2O}, x) = \Delta E(x) + \left[2 \left((1-x)F_{vib}^{Goe} + xF_{vib}^{Dia} \right) - \left((1-x)F_{vib}^{Hem} + xF_{vib}^{Cor} + F_{vib}^{H_2O} \right) \right] - RT \ln \left(\frac{p_{H_2O}}{p_o} \right) \quad (4.8).$$

Verifica-se que a mudança de fase ocorre de forma mais favorável, **Figura 4.8**, independentemente da concentração de Al.

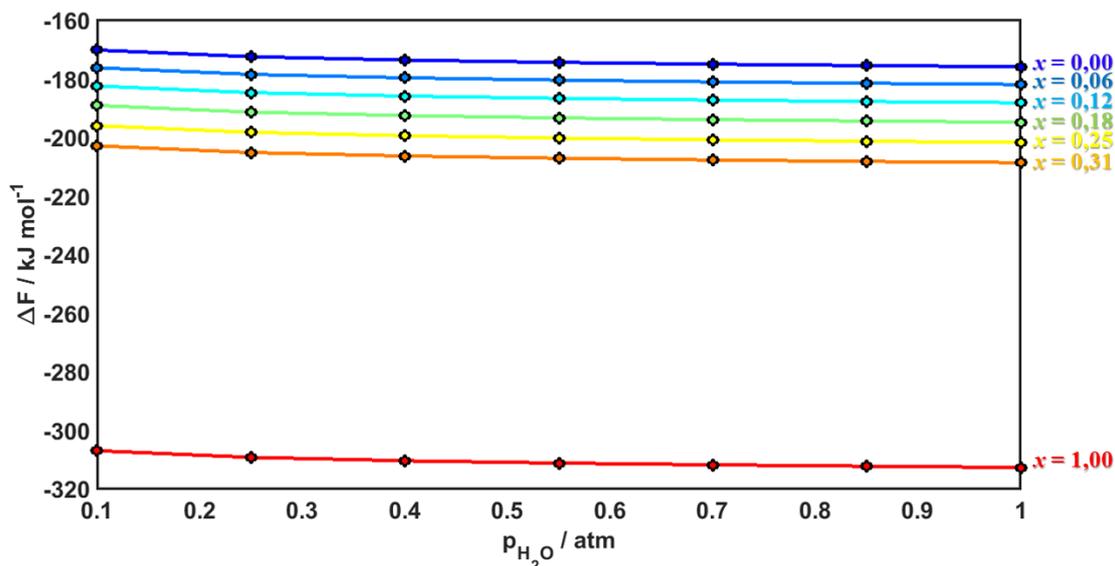
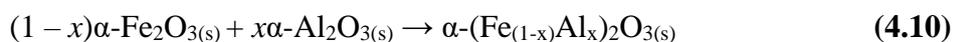
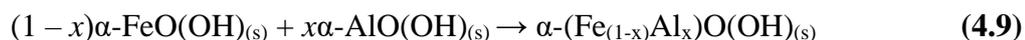


Figura 4.8 – Energia livre de Helmholtz para a reação topotática a 298 K com variação da percentagem de substituição isomórfica de alumínio, e pressão de vapor de H₂O.

4.3.2 – Análise complementar da substituição de Al em goethita e hematita

Aproximamos, baseado na aditividade termodinâmica, a inserção de Al nos sistemas baseados em ferro pelas reações a seguir:



Para facilitar comparações entre previsões computacionais e propriedades mensuráveis experimentalmente (como a concentração de Al a uma temperatura finita),

cálculos de energias de inserção de Al dadas pela DFT, $\Delta E(x)$, foram convertidos em energias de inserção de Al dependentes da temperatura, $\Delta F(T, x)$, por meio da relação apresentada pela **Eq. 4.3**. Por uma questão de consistência, estimamos as diferentes contribuições por unidade de fórmula. Assim, pela definição de energia livre de Helmholtz, temos que computar para cada um desses termos as contribuições entrópicas e de energia interna com dependência da temperatura. Logo, o primeiro termo a ser computado é o ΔE , que representa a contribuição eletrônica calculada em 0 K e ΔU_{vib} é a contribuição térmica dos fônons na temperatura T, calculada pela **Eq. (4.11)** e **(4.12)**, respectivamente.

$$\Delta E = E^{\alpha\text{-Fe|Al}^{\dagger}} - (1 - x)E^{\alpha\text{-Fe}} - (x)E^{\alpha\text{-Al}} \quad (4.11)$$

$$\Delta U_{\text{vib}} = (x) [U_{\text{vib}}^{\alpha\text{-Al}} - U_{\text{vib}}^{\alpha\text{-Fe}}] \quad (4.12)$$

Onde $\alpha\text{-M}$ representa as fases puras de **Goe, Hem, Dia, Cor**, e $\alpha\text{-Fe|Al}^{\dagger}$ representa a fase de Fe com substituição de Al na sub-rede catiônica. As contribuições entrópicas também se subdividem em entropia configuracional, ΔS_{conf} , entropia vibracional, ΔS_{vib} , e entropia magnética, ΔS_{mag} , [258] calculadas pela **Eq. 4.13 – 4.15**.

$$\Delta S_{\text{vib}} = (x) [S_{\text{vib}}^{\alpha\text{-Al}} - S_{\text{vib}}^{\alpha\text{-Fe}}] \quad (4.13)$$

$$\Delta S_{\text{conf}} = N_{\text{site}} k_B [x \ln(x) + (1 - x) \ln(1 - x)] \quad (4.14)$$

$$\Delta S_{\text{mag}} = (x - 1) [mR \ln(2S + 1)] \quad (4.15)$$

Onde N_{site} é o número de locais disponíveis para substituição de Fe/Al no modelo de célula unitária usado, k_B é a constante de Boltzmann, m é o número de íons magnéticos por unidade assimétrica, S a multiplicidade, e x é a fração de locais substituídos dada por

$$x = \frac{N_{\text{Al}}}{N_{\text{sites}}} = \frac{\text{Al}}{\text{Fe} + \text{Al}} \quad (4.16)$$

Os cálculos de fônon *ab initio* nos permitem determinar ambos ΔU_{vib} e ΔS_{vib} em função da temperatura, e explorar as contribuições individuais. Os cálculos são realizados sob volume constante, a fim de se separar as contribuições de relaxamentos locais e expansão química para as entropias vibracionais. Consideramos que apenas os primeiros vizinhos de um defeito local (substituição) são afetados e apenas as vibrações ao longo do eixo que unem os vizinhos a esse defeito. Os modos dos íons que não se moveram não são afetados. Justificando as equações de ΔU_{vib} e ΔS_{vib} , **Eq. 4.12** e **4.13**, respectivamente. Assim, podemos analisar cada contribuição, em termos das grandezas termodinâmicas, e a seguinte equação possibilita isso:

$$\Delta F^\circ(T, x) = (\Delta E + \Delta U_{vib}) - T(\Delta S_{vib} + \Delta S_{conf} + \Delta S_{mag}) \quad (4.17).$$

O aumento na estabilidade do sólido devido a ligações químicas mais fortes entre o alumínio e o oxigênio sugere que em uma escala de longo tempo todos os íons de ferro em **Goe** e **Hem** deveriam ser substituídos por alumínio formando **Dia** e **Cor**, respectivamente. No entanto, uma lacuna de miscibilidade é observada em ambos os minerais com uma substituição máxima de Al de 33% em **Goe** e 17% em **Hem**. [237, 238] Para entender mais detalhadamente o processo de substituição, decomparamos a energia livre de Helmholtz de acordo com a Eq. 4.17 (Figura 4.9), considerando **Dia** e **Cor** como reservatório de Al.

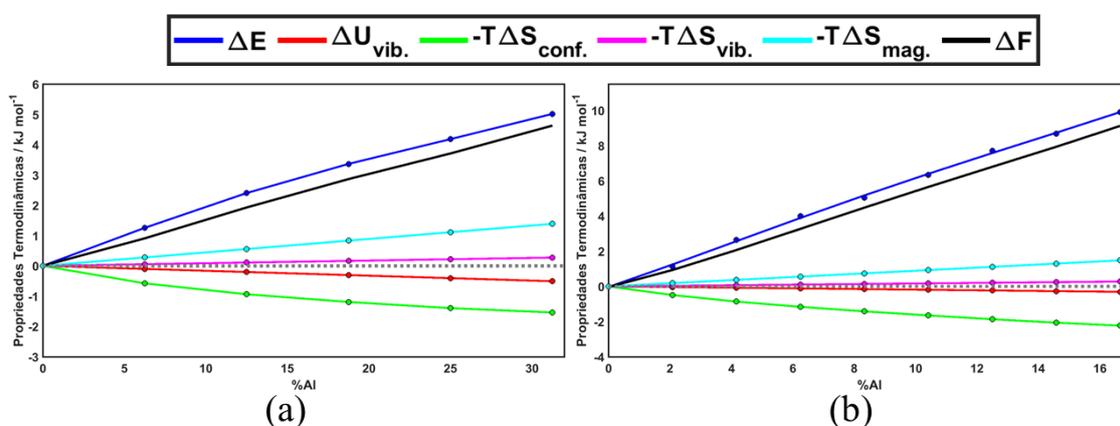


Figura 4.9 – Energia livre de Helmholtz e seus componentes para a substituição do ferro pelo alumínio em (a) **Goe** e (b) **Hem** a 298 K. Os pontos calculados foram ajustados por mínimos-quadrados.

Fitzpatrick e Schwertmann relataram **Goe** com substituição de Al na faixa de 2 a 10% em solos na África do Sul [53] enquanto Jiang et al. observou substituições, por espectroscopia de refletância difusa, entre 4 e 16% de Al em **Goe**. [259] Freitas et al., [67] por meio da análise de EDS, mostrou a presença de 1,95% de Al em amostras naturais de **Hem** coletadas em latossolos brasileiros.

Analizamos o efeito da temperatura em ΔF no intervalo entre 298 - 373 K (25 - 100 ° C), conforme mostrado na **Figura 4.10**. O aumento da temperatura não alterou o comportamento termodinâmico indicando que a substituição isomórfica não é termodinamicamente favorável. Os resultados indicam que a substituição isomórfica de Fe por Al em **Hem** e **Goe** é um processo controlado cineticamente. Esses resultados são muito interessantes porque mostram que o conteúdo de Al em **AlGoe** e **AlHem** é afetado

pela história geológica da amostra. Isso é, o produto termodinâmico ou cinético de inserção de Al em sistemas baseados em Fe leva a formação de vários produtos com variada concentração de alumínio dependendo, da temperatura, e potencial químico de alumínio, ferro, água e de íons. Conforme apontado por Sun et al. um sistema ternário (Al – O – Fe) pode formar várias fases metaestáveis e isso é especialmente esperado com a maior energia de coesão observada nos óxidos.[257] Assim, o aumento da temperatura pode favorecer a formação de fases com um teor de Al maior que o mínimo.

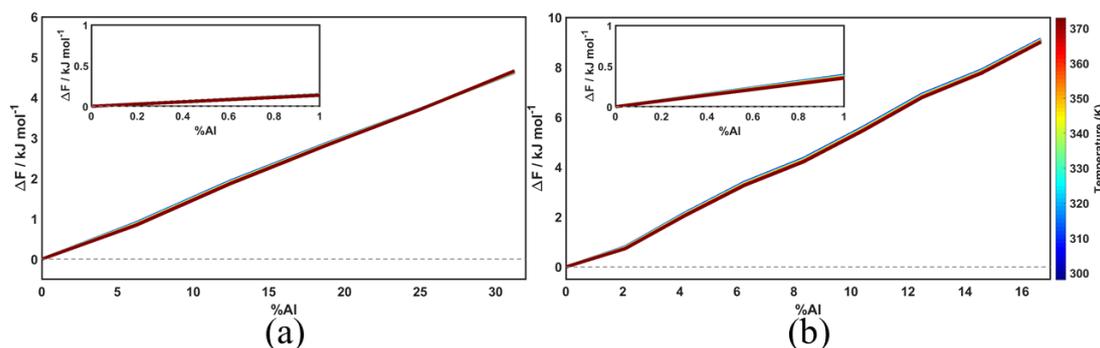


Figura 4.10 – Variação da energia livre de Helmholtz em relação à inserção de Al para as diferentes temperaturas para (a) **Goe** e (b) **Hem**.

4.4 – Considerações Finais

Todos esses oxidróxidos e óxidos de Fe e Al apresentam formas particulares de topologia estrutural. A substituição de Fe por Al implica contração da estrutura cristalina, isso faz com que ocorra uma tendência de estabilização na estrutura no processo de desidratação de **Goe-Dia** para **Hem-Cor**. O fato de o comportamento dos oxidróxidos de Fe e Al durante o processo de desidratação ser realizado a temperaturas relativamente baixas, reside nas relações composição/estrutura entre estruturas cristalinas dos sistemas investigados. Nessas condições, permitindo justificar a obtenção de fases metaestáveis em vez de fases estáveis. Essa é, frequentemente, a característica das transformações topotáticas.

Uma vez que a substituição de Fe por Al ocorre, as ligações químicas diminuem, e, assim, a contração do sistema ocorre. Implicando também em maior energia de coesão dos sistemas, seguindo a ordem de aumento de concentração de Al.

Capítulo 5 – Propriedades eletrônicas, estruturais e de superfície da ferridrita e de sua substituição parcial de alumínio

Ferridrita (**Fh**, $\text{Fe}_{10}\text{O}_{16}\text{H}_2$) é um mineral mestaestável com um nível baixo de ordenamento.[17] A ferridrita natural ou sintética é formada por grãos nanométricos com baixa cristalinidade e a interação entre os grãos desempenham um papel importante para vias de imobilização de espécies químicas, principalmente oxianions. A sua importância está no fato de que é um dos intermediários na formação dos óxidos de ferro a partir de soluções aquosas do íon férrico no meio ambiente.[42] A definição de um modelo teórico adequado da ferridrita é importante para a modelagem de importantes processos geoquímicos e mudanças de fase deste mineral por meio de cálculos de primeiros princípios. Neste capítulo será apresentado um modelo de estudo para a **Fh** considerando os modelos experimentais sugeridos pela literatura. Além disso, investigaremos as propriedades eletrônicas e estruturais do *bulk* e de sua superfície e do efeito da substituição de ferro por alumínio.

5.1 – Ferridrita: O Modelo Químico

Por quase duas décadas, a estrutura cristalina da **Fh** foi descrita por um modelo estrutural de três componentes, proposto por Drits et al.[260] com base em padrão de difração de raios X. O primeiro é **Fh** livre de defeitos (fase f), o segundo é o **Fh** defeituoso (fase d) e o terceiro é a hematita ultra-dispersa, todos com cátions Fe^{3+} em coordenação octaédrica. Michel e colaboradores[261] realizaram análises de função de distribuição de pares (PDF) através de espectroscopia com luz síncrotron de alta energia em nanopartículas de **Fh** que não coincidiram com as PDFs calculadas a partir do modelo de três componentes de Drits et al.[260] Em vez disso, eles propuseram um novo modelo estrutural de fase única (grupo espacial hexagonal $P6_3mc$ com parâmetros de rede $a = 5,95 \text{ \AA}$ e $c = 9,06 \text{ \AA}$) que reproduziu com sucesso os PDFs experimentais de **Fh** e nos quais os átomos de ferro ocupam três sítios de simetria distintos, **Figura 5.1**. Inicialmente, chamaremos de Fe1, Fe2 e Fe3, onde os locais Fe1 e Fe2 são ambos coordenados octaedricamente, no entanto, eles ocupam posições de Wyckoff diferentes. De acordo com as geometrias de Fe-O, o sítio Fe3 é coordenado tetraedricamente. Os sítios Fe1 se organizam em camadas de compartilhamento de bordas, separadas por uma camada mista

de sítios Fe2 e Fe3. Em sua forma ideal, este modelo prevê a ocupação do sítio de ferro de 80% para os sítios octaédricos (Fe1 e Fe2) e 20% para os sítios tetraédricos (Fe3).

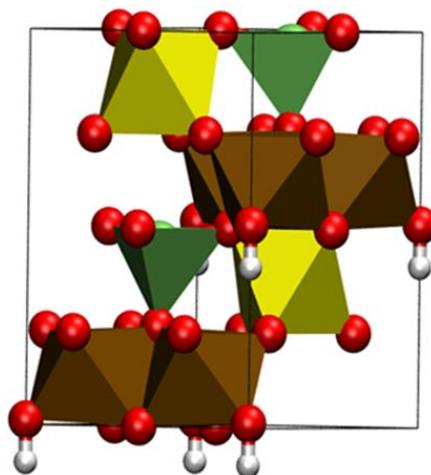


Figure 5.1 – Estrutura-modelo para a **Fh** proposta por Michel. Código de cores: Fe1 (ocre), Fe2 (amarelo) e Fe3 (verde), O (vermelho), e H (branco).

O modelo de Michel foi criticado por diferentes grupos, devido a alguns autores se oporem ao uso de um modelo periódico para descrever as posições dos átomos no número limitado de células unitárias em um material nanocrystalino como **Fh**. [262, 263] Também não conseguiu reproduzir o padrão experimental de XRD de **Fh**, e viola a regra de soma de valência de ligação de Pauling (segunda regra de Pauling)⁴, porque algumas distâncias de Fe na coordenação tetraédrica são iguais ou maiores que as distâncias de Fe na coordenação octaédrica. Um modelo revisado foi proposto por Michel e colaboradores [264] que abordou, com sucesso, as preocupações sobre a violação da 2ª regra de Pauling e explicou que as discrepâncias entre as densidades medidas e calculadas são resultados da diferença nas ocupações catiônicas na estrutura de **Fh**, ou seja, a sub-célula catiônica de Fe apresenta diferenças devido ao tamanho da nanopartícula, introduzindo assim a **Fh-2 Line** e **Fh-6 Line**. Tanto o modelo original quanto o revisado compartilham a mesma estrutura da Akdalaíta [265, 266] ($\text{Al}_{10}\text{O}_{16}\text{H}_2$, **Akd**) com dez unidades de Fe conectados *via* pontes $\mu_4\text{-oxo}$ e $\mu_{(3,3)\text{-oxo}}$ (hidróxido).

Uma das controvérsias a respeito da estrutura cristalina da **Fh** reside na presença ou ausência de sítios Fe^{3+} coordenado tetraedricamente em sua estrutura. A estrutura

⁴ Regra da eletroneutralidade: A somatória das forças de ligação do ânion, em relação a todos os cátions aos quais está ligado, deve ser igual a valência do ânion. Se definirmos a força de ligação como sendo $\sigma = V_{A^+}/\text{CN}_{A^+}$, essa regra estabelece que $V_{B^-} = \sigma \text{CN}_{B^-}$. No qual, V representa a valência do cátion e do ânion; e CN os respectivos números de coordenação. Portanto $V_{B^-}/V_{A^+} = \text{CN}_{B^-}/\text{CN}_{A^+}$. [361]

eletrônica local nos sítios de Fe em sistemas de óxido de ferro foi extensivamente investigada por espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS) usando a borda-L do Fe que é convencionalmente caracterizado por dois picos agudos intensos.[267, 268] Esses dois picos resultam de excitações dos estados iniciais $2p^63d^n$ para estados finais $2p^53d^{n+1}$ e divisões da borda para as linhas L_3 e L_2 devido à regra de seleção $\Delta l = \pm 1$. Além disso, a degenerescência dos orbitais $3d$ para simetria octaédrica e tetraédrica diferem, provado por simples conceito de teoria de grupos. Essas características de estrutura introduzidas pela divisão de campo cristalino das bordas $L_{2,3}$ são altamente específicas para a simetria do sítio de Fe.[269] Peak e Regier[270, 271] sustentaram a hipótese da presença de sítios tetraédricos de Fe na estrutura de **Fh**, baseando-se nas bordas- $L_{2,3}$ de Fe, usando espectroscopia de absorção de raios X (XANES). A realização de cálculos teóricos partem dessa topologia cristalina.[151]

As propriedades magnéticas de **Fh** também são discutidas de forma controversa[264, 272–277]. De acordo com Murad[278] a **Fh** *in natura* é superparamagnética à temperatura ambiente e permanece assim em temperaturas tão baixas quanto 23 K. Uma vez que nenhum início abrupto de ordem magnética em uma temperatura bem definida ocorre, componentes superparamagnéticos e magneticamente ordenados devem coexistir em uma ampla faixa de temperatura. Os estados ferrimagnético e antiferrimagnético são atribuídos às espécies de **Fh**-2L e **Fh**-6L, respectivamente.[276] Modelamos o estado da **Fh** abaixo da ampla faixa da T_N (120-500 K),[45, 250, 272, 274, 276, 277, 279] no qual ocorre um ordenamento ferrimagnético [280, 281] com *spins* de Fe perpendiculares ao eixo trigonal. Com seis unidades de Fe^{3+} com *spins* em uma direção e quatro unidades de Fe^{3+} com *spins* opostos, resultando em um momento magnético igual a $10\mu_B$. [264] O estado ferrimagnético foi o mais estável obtida em nossos cálculos (**Figura 5.2**). Esses resultados corroboram cálculos de DFT de Pinney et al.[151] e resultados de espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe realizados por Michel et al.[264] A diferença de energia eletrônica entre os dois estados magnéticos é $2,76 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($0,029 \text{ eV átomo}^{-1}$), que está na mesma ordem de magnitude da diferença na solubilidade experimental de apenas $\Delta pK_s \sim 1,0$.

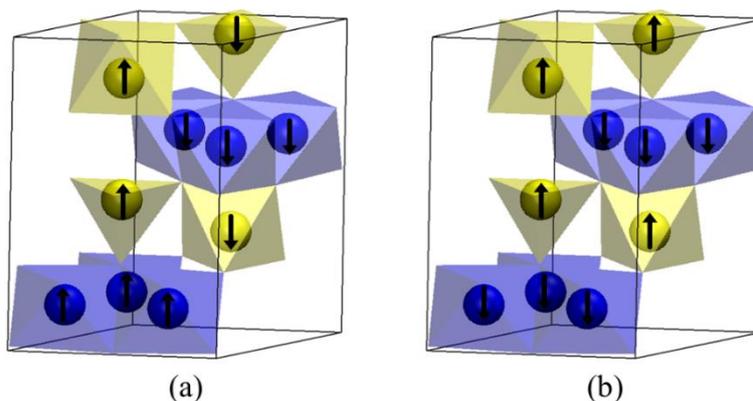


Figure 5.2 – Possíveis estados magnéticos para a **Fh**. **(a)** Estado antiferromagnético **(b)** Estado ferrimagnética. Código de cores: Azul: Fe1 – Amarelo: Fe2 e Fe3.

A partir dessa discussão, passaremos a chamar os Fe1 de $\text{Fe}_{\text{Oh}\uparrow}$, Fe2 de $\text{Fe}_{\text{Oh}\downarrow}$ e Fe3 de $\text{Fe}_{\text{Td}\downarrow}$, com base na estrutura de Michel *et al.*[261] no qual as células unitárias têm um momento magnético de $10 \mu_{\text{B}}$, que é consistente com o valor medido, conforme Figura **Figura 5.2-(b)**.

5.2 – Aspectos computacionais

Relaxamentos estruturais e cálculos de campo autoconsistentes foram realizados com o código PWscf baseado em DFT/ondas-planas e pseudopotenciais, usando o pacote de código Quantum ESPRESSO.[146] O funcional XC empregado foi baseado na aproximação de gradiente generalizado (GGA) desenvolvido por Perdew-Becke-Enzerhof [100] (PBE). Os estados eletrônicos foram expandidos em um conjunto de base de ondas planas com a energia de corte otimizada para cada sistema para garantir uma convergência de energia total dentro de 1,0 meV. O limite de convergência para autoconsistência foi definido como 10^{-9} a.u. O E_{cut} foi definido para 680 eV (50 Ry) e para a densidade de carga em 5,44 keV (400 Ry). Para a integração sobre a zona de Brillouin foi usado uma malha de $3 \times 3 \times 1$ de pontos-**k** de Monkhorst-Pack para os sistemas **Fh** e substituídos por Al.

Cálculos de *spin* polarizado DFT + U foram realizados e a **Fh** foi iniciada usando um ordenamento de *spin* de estado fundamental ferrimagnético com momento magnético de $\pm 5 \mu_{\text{B}}/\text{Fe}$. [264] Cálculos DFT + U foram realizados dentro da formulação que é rotacionalmente proposta por Dudarev et al.[282] aplicando a correção de Hubbard anisotrópica[283, 284] em orbitais Fe-3d com valores U autoconsistentes calculados *via* DFPT.[136] Os parâmetros de Hubbard foram calculados perturbando todos os sítios Fe

não equivalentes. Os cálculos DFPT foram realizados com as malhas $1 \times 1 \times 1$, $2 \times 2 \times 1$, $3 \times 3 \times 2$ e $4 \times 4 \times 3$, para amostrar o espaço- \mathbf{q} . [136] Um limiar de convergência de 0,1 eV foi aplicado para a autoconsistência de todos os valores de U . Os cálculos de campo autoconsistentes que precedem os cálculos DFPT foram realizados com orbitais atômicos ortogonalizados usando o método de Löwdin. [225] Enquanto as otimizações estruturais foram realizadas sem ortogonalização. Neste estudo descobrimos que na grade $2 \times 2 \times 1$ para a amostragem no espaço- \mathbf{q} perturbado foi o suficiente para convergir a U_{eff} final dentro do limite de convergência. Os parâmetros foram definidos em $U(\text{Fe}_{\text{Oh}}) = 3,83$ eV para todos os átomos Fe-octaédricos e $U(\text{Fe}_{\text{Td}}) = 4,38$ eV para todos os átomos Fe-tetraédricos. Estruturas substituídas de **Fh** foram iniciadas com Fe-*spins* idênticos aos ordenamentos magnéticos do estado fundamental, exceto para os átomos de Al, que foram atribuídos um ordenamento local diamagnético. [177, 265, 266]

Realizamos os cálculos de espectroscopia de absorção de raios X de Al 1s (XANES da borda-K de Al) com a rotina XSpecra como pós-processamento em uma célula unitária incluindo efeitos do projetor GIPAW [285, 286] para ser computado as interações elétron-íon. Os espectros teóricos individuais são calculados na aproximação de dipolo elétrico, onde o E_{cut} foi de 100 Ry (1.36 keV) para todos os sistemas em uma grade de $5 \times 5 \times 3$ de pontos- \mathbf{k} e com um parâmetro de alargamento constante de 0,8 eV. Os espectros individuais correspondem aos átomos de Al separadamente considerados como o átomo absorvente, dentro da célula unitária associada a um determinado modelo. Esses espectros individuais resultam da média de três seções transversais de absorção realizadas sucessivamente para o vetor de polarização de raios X ao longo das direções [100], [010] e [001] da célula unitária. Esta metodologia é aplicável quando temos a menor simetria cristalina, originando sistemas dicroicos. [287] (polarização anisotrópica de raios X) e também a regra de seleção de dipolo para determinação de transição $\Delta l = \pm 1$. [288, 289]

Cálculos de dispersões de fônons foram realizados interpolando a partir de uma malha $1 \times 1 \times 1$ de vetores- \mathbf{q} . Com base no esquema da teoria de perturbação funcional de densidade para o hamiltoniano DFT + U (DFPT + U). [290] Uma única matriz dinâmica calculada para o vetor- \mathbf{q} foi então interpolada pelo método de Fourier para obter as curvas de dispersão dos fônons. Assim, em seguida as propriedades termodinâmicas envolvendo densidade de estados vibracionais (vDOS) foram calculadas e investigadas usando um pacote de aproximação quase harmônica (QHA) implementado no QE. [235]

Para a **Fh**, estudamos as superfícies com os menores índices de Miller, uma vez que a **Fh** não tem um plano de clivagem preferencial. Realizamos uma busca pelo plano de clivagem e exposição de átomos mais favoráveis. O parâmetro de ordem usado para avaliação de protocolo foi a energia de clivagem, $\gamma_{cli.}$, calculado pela **equação 5.1**. Adotou-se uma energia de corte para a energia cinética igual à 50 Ry com a malha de pontos-**k** centradas no ponto- Γ . Utilizando um número de camadas igual à oito, totalizando 84 átomos. Uma camada de vácuo de 13,5 Å ao longo do eixo *c* foi usado.

$$\gamma_{cli.} = \frac{1}{2A}(E^{slab} - nE^{bulk}) \quad (5.1)$$

Para todas os modelos de *slab*, foram realizados cálculos de energia de superfície, $\gamma_{surf.}$, seguindo a aproximação de Soares et al.,[161] calculado pela **equação 5.2**. Assim, a estabilização da superfície será de fato computada pela contribuição do grau de liberdade dos íons dada pela relaxação.

$$\gamma_{surf.} = \frac{1}{2A}(E_A^{Slab} + E_B^{Slab}) - \gamma_{cle.} \quad (5.2)$$

5.3 – Propriedades da Fh-pura

5.3.1 – Análise estrutural

Na **Tabela 5.1**, as propriedades calculadas são apresentadas no estado antiferromagnético (**AFM**), e ferrimagnética (**FIM**) realizados no Quantum ESPRESSO.

Tabela 5.1 – Parâmetros de rede e momento magnético local para o Fe na **Fh**.

Parâmetros	Teórico			Experimental			
	OM		Literatura	Michel[261]		Wang[291]	
	FIM	AFM		Fh-2L	Fh-6L	Fh-2L	Fh-6L
$a / \text{Å}$	5,99	6,02	5,95,[292] 5,99,[151] 5,97[293]	5,96	5,93	6,02	5,99
$c / \text{Å}$	9,22	9,20	9,22,[292] 9,35,[151] 9,37[293]	8,96	9,13	9,07	9,23
$\text{Fe}_{\text{Oh}\downarrow} / \mu\text{B}$	3,72	3,76	4,20[292] 4,00[151]				
$\text{Fe}_{\text{Oh}\uparrow} / \mu\text{B}$	3,72	3,75	4,17[292] 4,00[151]	4,40		3,80	
$\text{Fe}_{\text{Td}\uparrow} / \mu\text{B}$	3,65	3,69	4,13[292] 4,00[151]				
$\Delta E^{\text{rel.}} / \text{eV}$	0,00	0,80			-		

Apesar do amplo intervalo experimental acerca das propriedades geométricas para a **Fh-2L** e **Fh-6L**, nossos resultados, de forma genérica, apresentam uma boa concordância com a **Fh-6L**. Usando os métodos teóricos descritos acima e permitindo todos os átomos relaxar completamente até que a precisão necessária fosse alcançada, calculamos os parâmetros da célula unitária em $a = 5,99 \text{ Å}$ e $c = 9,22 \text{ Å}$ (**Tabela 5.1**). Estes valores são comparáveis a outros cálculos teóricos publicados anteriormente[45, 151, 294, 295] e valores experimentais reportados (**Tabela 5.1**).

A estrutura de **Fh** relaxada obtida mostra o ordenamento magnético do tipo **FM**. Calculamos diferentes configurações magnéticas e inferimos que o estado de menor energia (fundamental) corresponde à estrutura ferrimagnética (**Figura 5.2-(b)**), de acordo com as previsões teóricas anteriores,[45] e observações experimentais.[280] A estrutura **FM** corresponde a uma estrutura em camadas na qual os planos dos momentos magnéticos locais de Fe se alternam em alinhamento ao longo do eixo c . O momento magnético para o octaédrico Fe1 e Fe2 são $3,72 \mu\text{B}$, enquanto o tetraédrico Fe3 tem um momento magnético de $3,65 \mu\text{B}$.

5.3.2 – Estruturas eletrônicas e magnéticas da Fh-pura

O **Fh** ferrimagnético é pelo menos 0,8 eV mais estável que o **Fh** antiferromagnético, veja dados da Tabela 5.1. O **Fh** é também um isolante de transferência de carga, cuja transição é dada por orbitais pd , de simetria $\Gamma \rightarrow \Gamma$ (**Figura 5.3-b**). Em que os orbitais O-2p são majoritários na banda de valência e os orbitais Fe-3d na banda de condução, mais precisamente os orbitais da coordenação quádrupla de Fe.

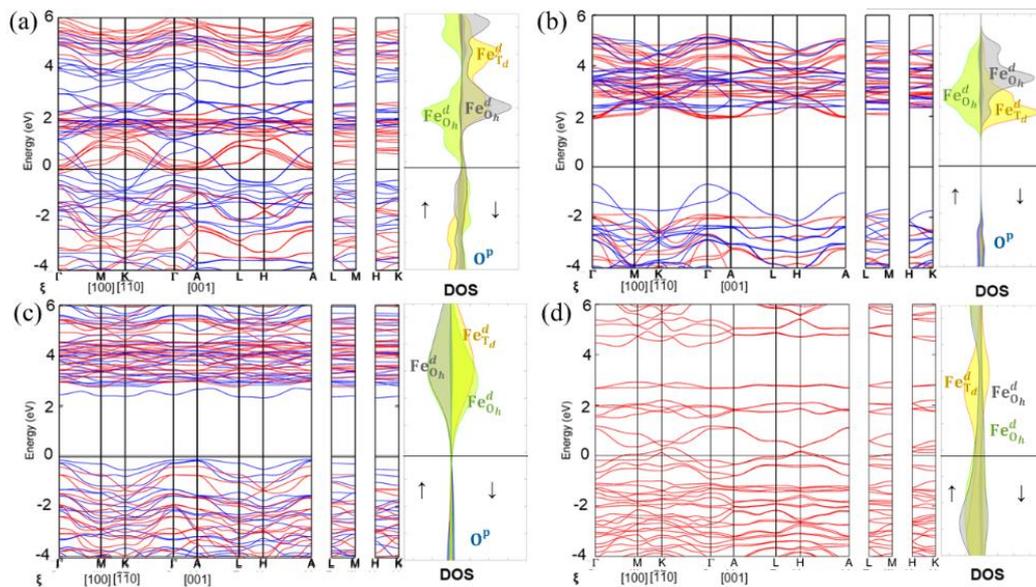


Figura 5.3 – Logo abaixo de cada ponto de simetria do espaço recíproco estão as direções cristalográficas no espaço real, aqui chamadas por ξ . Em (a) DFT *standard* (b) DFT + U em um estado ferrimagnético (c) DFT + U em um estado antiferromagnético (d) DFT + U em um estado diamagnético.

Em DFT, e mesmo em DFT + U, o cálculo da excitação magnética coletiva na estrutura cristalina é um trabalho árduo e laborioso de se realizar,[296] mesmo conhecendo a natureza das interações mútuas dos paramagnetos,[297] em uma dada simetria cristalina. As aproximações para o funcional de XC LDA e os GGAs são conhecidos por ter uma tendência a favorecer estados ferrimagnéticos. Por outro lado, o estado fundamental é levado ao estado ferrimagnético sobre o estado antiferromagnético devido a uma possível frustração magnética.[298] Portanto, a superestimação do estado ferrimagnético é uma consequência da não captura das flutuações magnéticas no potencial estático de Kohn-Sham nas estruturas DFT e DFT + U utilizando os funcionais XC LDA e GGAs disponíveis atualmente. Por outro lado, não há um consenso se o mineral **Fh** é ferrimagnético como demonstrado pelos nossos resultados em concordância

com os resultados de Sassi et al.[274] Dados experimentais ainda apontam para um ordenamento magnético dependente do tamanho da partícula.[279, 299]

5.4 – Estabilidade de fase na Fh – Substituição de Fe por Al

5.4.1 – Análise estrutural

Para se evitar qualquer problema associado à leitura e interpretação de dados, chamaremos os sistemas livre de defeito pelos respectivos nomes aos quais estão sendo chamados até o momento, **Fh**. Os sistemas com o Al inserido serão chamados de **FhX**, onde **X** corresponde ao grau percentual de Al substituído. Vale salientar que a aproximação da supercélula realizada no contexto de dopagem-vacância tem dois objetivos principais. **1)** Atingir um grande intervalo de vacância ou de inserção; e **2)** minimizar a interação espúria eletrostática por imagem periódica cujas magnitudes dependem fortemente do tamanho da supercélula. Considera-se, neste caso, a formação de vacância, ou devido ao não-balanço de carga em uma dopagem. Entretanto, quando ocorre substituição de sítios em uma sub-rede, e mantendo o balanço nominal de carga, a blindagem da sub-rede na pequena discrepância de carga é suficiente para cancelar qualquer interação espúria. Caso contrário, uma correção de carga seria necessária para corrigir as interações eletrostáticas espúrias do defeito carregado, com suas imagens periódicas. Na teoria *ab initio*, os defeitos são rotineiramente modelados por supercélulas com condições de contorno periódicas. Infelizmente, a aproximação da supercélula introduz interações artificiais entre defeitos carregados. Apesar das inúmeras tentativas, um esquema geral para corrigi-los ainda não está disponível. Consideramos a energia relativa para sondar os sítios preferenciais, com base na conservação de carga local.

A energia relativa de substituição de Al no **Fh** é altamente dependente, em particular, do sítio de Fe (**Figura 5.4**). Nossa análise foi baseada na comparação da energia relativa das células **Fh** substituídas por Al com a substituição de Fe por um único átomo de Al na estrutura **Fh** ideal. Substituindo um Fe por Al em uma coordenação sêxtupla de Fe com *spin down* ($\text{Fe}_{\text{Oh}\downarrow}$), coordenação quádrupla e coordenação sêxtupla Fe de *spin up*, ambas aumentam, ($\text{Fe}_{\text{Oh}\uparrow}$ e $\text{Fe}_{\text{Td}\uparrow}$, respectivamente). Em seguida, calculamos a energia de substituição relativa, verificando qual sítio é mais favorável à substituição de Al. A partir daí, definimos a energia mais baixa como a mais provável de ser substituída e repetimos a mesma etapa para o próximo local de substituição dentro da faixa experimental, até 20%. A energia total do sistema substituído é comparada com outras energias na mesma faixa de substituição. Considerando a interação Al-Al pode ser

desprezada, as concentrações de Al < 20 mol%. Posteriormente, de acordo com o sítio preferencial de Al, calculamos a respectiva energia livre de Gibbs de inserção de Al *ab initio*.

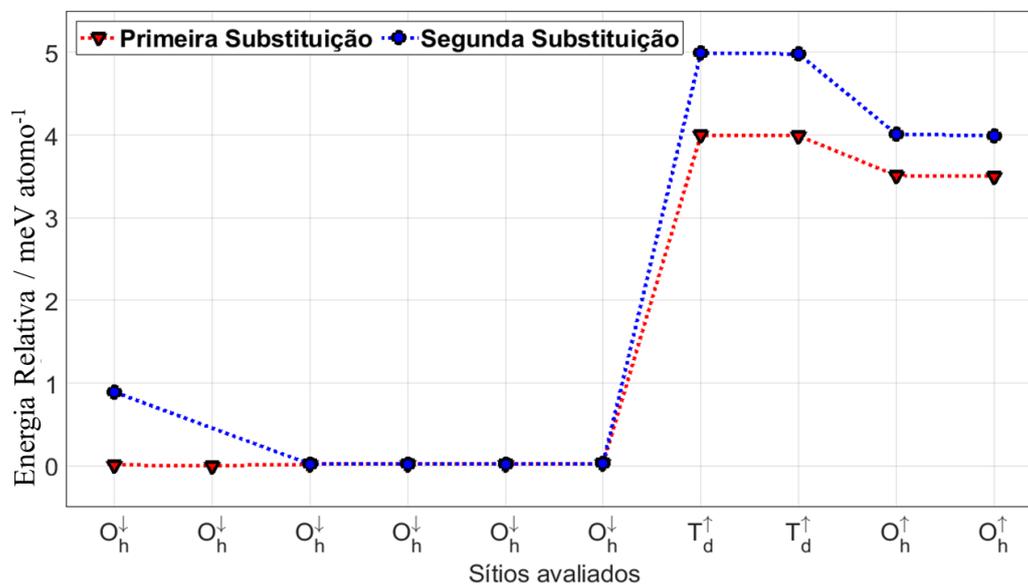


Figure 5.4 – Energia relativa por sítio, calculada para primeira substituição (**Linha vermelha**) e segunda substituição (**Linha azul**).

O sítio FeO_h[↓] teve a energia relativa mais baixa, sugerindo que os átomos de Al em sítios FeO_h[↓] criam uma tensão menos local na estrutura **Fh** do que aqueles em sítios FeO_h[↑] e FeT_d[↑]. A descoberta de que o sítio FeO_h[↓] é o mais favorável para a substituição de Al está de acordo com o resultado da espectroscopia de absorção de raios X de que os átomos de Al estão predominantemente coordenados de forma octaédrica.[300] O sítio octaédrico tem a preferência para acomodar o Al devido à regra de Loewenstein,[301] no qual implica que as pontes AlT_d-O-AlO_h estão ausentes para evitar o acúmulo de carga negativa local na estrutura.

Quando o Al substitui o Fe na estrutura de **Fh**, ocorrem mudanças nas distâncias interatômicas M-O e M-M (M = Fe ou Al), que afetam os parâmetros de rede e, portanto, o volume da célula unitária. Devido aos raios iônicos (0,54 Å para Al³⁺; 0,65 Å para Fe³⁺), o efeito é o de uma contração do volume da célula unitária. Dentro da estrutura hexagonal cristalina de **Fh**, os átomos de Fe ou Al estão localizados nas posições (12d) Wyckoff, (**Figura 5.9**), ligados a átomos de O, que estão nas posições (2b) Wyckoff, e os grupos OH estão nas posições (2a) de Wyckoff. Posições que difere dos valores encontrados por Jensen.[302] Descobrimos que, em média, o valor de z diminui, dentro da faixa de

substituição de Al. A diminuição dos valores x e y corresponde a um arranjo mais regular da rede hexagonal de átomos de oxigênio ao redor da sub-rede catiônica defeituosa. Isso corrobora os valores dos parâmetros de rede ao longo do eixo a , diminuindo mais do que o eixo c (Tabela 5.2).

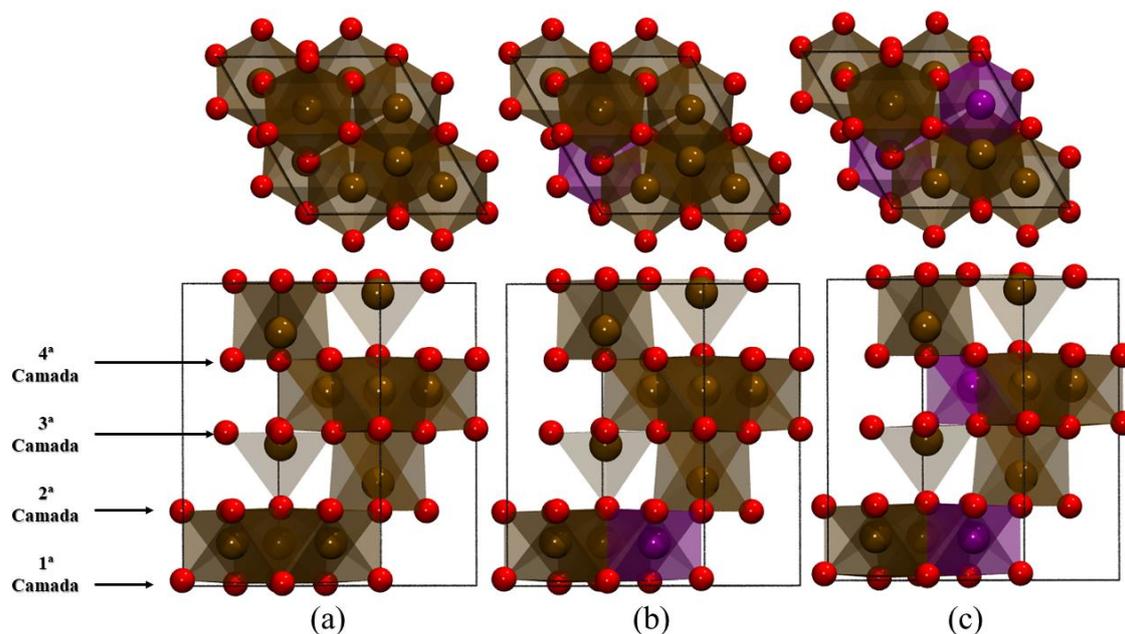


Figure 5.5 – Células unitárias de (a) **Fh**, (b) **Fh10**, e (c) **Fh20** com vista sobre o eixo- z (células superiores) e lateral (células inferiores). Código de cores: Fe – ocre, Al – violeta, e O – vermelho.

Na **Fh**, os átomos de oxigênio são compactados em camadas perpendiculares ao eixo c , mas os átomos individuais têm diferentes parâmetros z . Consequentemente, as camadas de oxigênio são deformadas. A primeira camada (em $z = 0,018$, OH e $z = 0,0$; O) e a terceira camada (em $z = 0,518$, OH e $z = 0,50$, O), que é simetricamente equivalente à primeira camada, são mais deformadas que a segunda camada (em $z = 0,26$, O) e a quarta (em $z = 0,76$, O). Isso se deve alteração da coordenação de Fe nas intercamadas. A distância média entre a primeira e a segunda camadas ($0,25 \text{ \AA}$) é igual à distância entre a segunda e a terceira camadas ($0,25 \text{ \AA}$). Embora haja uma diferença entre as ligações de oxigênio. À medida que o Al é incorporado à estrutura, essas distâncias diminuem. Para o **Fh10**, a distância média entre a primeira e a segunda camadas é de $0,24 \text{ \AA}$, enquanto a distância da segunda e da terceira camadas permaneceram constantes, em comparação com o **Fh** ($0,25 \text{ \AA}$). Isso se deve à uma perturbação local devido à substituição do Fe pelo Al, afetando apenas a primeira camada mais do que a segunda e a terceira camada. Essa perturbação nada mais é do que uma aproximação maior dos grupos hidroxila ao Al do

que os grupos oxo. A teoria de Pearson confirma essa premissa, afinal, o Al é um ácido de maior dureza em relação ao Fe. Logo, tem maior interação com grupos OH do que grupos O. Isso é coerente, uma vez que as ligações mais fortes de Al - O (501,9 kJ mol⁻¹) e Al - OH (547,0 kJ mol⁻¹) do que Fe - O (407,0 kJ mol⁻¹) e Fe - OH (366,0 kJ mol⁻¹).[253] Já no **Fh20**, a distância entre a primeira e segunda camadas não mudou (0,25 Å), embora a distância entre a segunda e terceira camadas tenha diminuído para 0,24 Å, justificado pelo segundo Al-inserido na estrutura afetando a segunda e terceira camada.

Calculamos algumas grandezas para entender melhor o impacto da inserção de Al no **Fh**. A energia coesiva (E^{coh}) é a energia necessária para dissociar um sólido em entidades separadas, geralmente os átomos, conforme a Equação (5.3)[87]

$$E_{coh}^x = \frac{1}{N} \left(E^x - \sum_i n_i \mu_i \right) \quad (5.3).$$

Na eq. (5.3), E^x é a energia total dos sistemas **FhX** com X% de substituição de Al, μ_i corresponde ao potencial químico das espécies calculado a partir da energia total dos átomos isolados usando uma célula unitária cúbica de 10^3 \AA^3 , e n_i é o número dessas espécies em cada sistema, no qual N é o número total de átomos.

Para uma determinada estrutura, um cátion mais eletronegativo resulta em energia coesiva mais forte. Relacionando-se com o módulo volumétrico (B_0), que é o trabalho associado à compressão isotrópica do sólido. Quanto maior energia coesiva de um sólido, maior seu módulo volumétrico correspondente. Justificando a natureza da ligação, quando, em geral, sólidos iônicos possuem maior energia coesiva em relação aos sólidos covalentes. Para a maioria dos materiais, o módulo volumétrico muda com a pressão, e esse comportamento é capturado pela derivada de pressão do módulo de bulk, o chamado B_0' . Na **Tabela 5.2**, resumimos os resultados do volume de equilíbrio (V_0) com a respectiva energia coesiva de equilíbrio (E_0^{coh}) o índice de ionicidade (c).

Tabela 5.2 – Parâmetros de célula unitária otimizados, volume de equilíbrio da célula (V_0), módulo volumétrico (B_0), energia coesiva no equilíbrio mecânico (E_0^{coh}), e índice de ionicidade (c). Todos em função da concentração de Al.

Sistema	Parâmetros de rede		$V_0 / \text{Å}^3$	B_0 / GPa	$E_0^{\text{coh}} / \text{eV atom}^{-1}$	c
	$a / \text{Å}$	$c / \text{Å}$				
	Fh	5,99				
Fh10	5,95	9,18	290,3	152,3	-1,37	0,63
Fh20	5,91	9,15	285,5	153,6	-1,53	0,66
Akd	5,62	8,82	242,1	205,3	-2,97	0,94

Para melhor compreender a estrutura desses minerais, foi realizada análise topológica nas densidades eletrônicas com base na teoria de Bader.[201, 202] Os resultados mostram que o volume da célula é ocupado principalmente por espécies de oxigênio (**Anexo III**). Cada volume atômico tem um impacto nas propriedades mecânicas do mineral. Uma maior razão de volume da bacia atômica cátion/ânion reflete uma maior transferência eletrônica entre os íons.[190, 304, 305] Isso é indicativo de que o empacotamento aumenta, e refletindo na célula unitária, no tipo de ligações químicas formadas e dureza do material. A razão da bacia de volume Fe/(O, OH)⁵ em **Fh** é 0,71, enquanto a razão Al/(O, OH) em **Akd** é 0,03. Justificado pelo comprimento da ligação Al – O ser menor do que o comprimento da ligação Fe – O. No entanto, comprimentos de ligação menores levam a menor compressibilidade local de uma bacia, sendo, portanto, definida de forma equivalente à compressibilidade de todo o cristal.[305]

⁵ A partir da média do volume das bacias atômicas (**Anexo III**), o cálculo foi realizado tomando a expressão $r_{M/(O,OH)} = \left(\frac{\frac{1}{N_M} \sum V_M}{\frac{1}{N_{O,OH}} \sum V_{O,OH}} \right)$, onde M = Fe e Al, e N_X é o número total de espécies.

Tabela 5.3 – As propriedades geométricas do octaédrico substituído na estrutura para **Fh**, sistemas ricos em Al e na **Akd**. Os comprimentos e ângulos médios de ligação equatorial (**eq.**) e axial (**axial**) estão em Å e graus, respectivamente.

Parâmetros Geométricos Locais	Sistemas			
	Fh	Fh10	Fh20	Akd
$d_{\text{Fe-O}_{2(\text{eq.})}}$	2,01	2,00	-	-
$d_{\text{Al-O}_{2(\text{eq.})}}$	-	1,93	1,93	1,89
$d_{\text{Fe-O}_{4(\text{ax.})}}$	2,05	2,04	-	-
$d_{\text{Al-O}_{4(\text{ax.})}}$	-	1,93	1,92	1,92
$\angle\text{Fe-O}_{2(\text{eq.})}$	90,6	89,97	-	-
$\angle\text{Al-O}_{2(\text{eq.})}$	-	89,97	89,85	87,44
$\angle\text{Fe-O}_{4(\text{ax.})}$	178,45	178,66	-	-
$\angle\text{Al-O}_{4(\text{ax.})}$	-	178,76	178,57	178,02

* O eixo axial é tomado ao longo da ligação OH no sítio M-OH (M = Fe, Al).

No entanto, as ligações Al-OH possuem um maior caráter iônico quando comparadas à ligação Al-O, e justificam o deslocamento da densidade eletrônica neste eixo. Esta premissa é sustentada por pontos críticos de ligação (BCPs), e seus descritores topológicos (**Anexo III**) e também por sistemas semelhantes na literatura.[306]

Cismasu et al.[300] sugere que as modificações eletrônicas ocorridas durante a substituição de Al por Fe poderiam levar à redução da intensidade de pico e na aproximação da faixa de energia atribuído ao Al-octaédrico (**Figura 5.5**). A discussão estrutural anterior sobre a distorção octaédrica com o aumento da concentração de Al explica a diferença de espaçamento do pico octaédrico (2,4 eV para 10% de Al e 1,7 eV para 20% de Al), por um lado, e induzem diferenças estruturais que explicam a intensidade do pico diminuir, por outro lado.

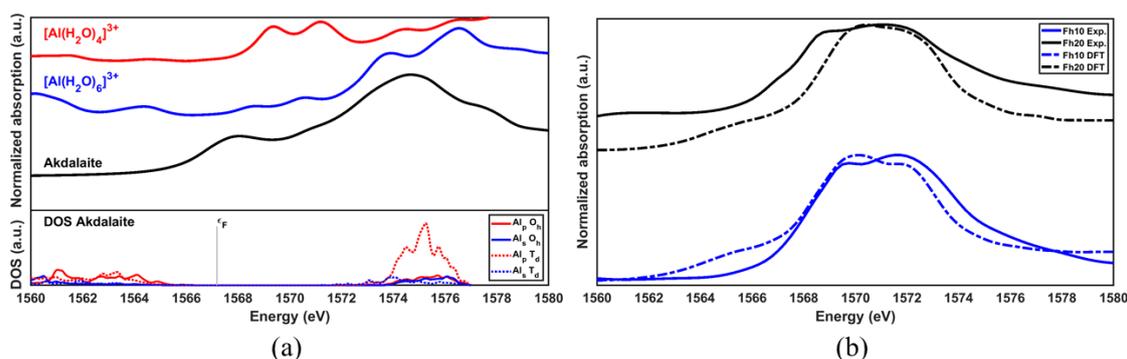


Figure 5.5 – (a) Espectros Al K-edge para aquo-compostos de alumínio de referência teórica ($[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$ e $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$) e Akd. (b) Espectros XANES de Al na borda K para sistemas ricos em Al Fh. Dados experimentais retirados do trabalho de Cismasu et al.[300] Posições de pico indicadas por Al_{Td} , Al_{Oh} são dados na **Tabela 5.4**.

Com base nos dados de XANES, existe boa concordância entre os dados experimentais[300] e nossos cálculos. A confirmação é que o Al é encontrado predominantemente na coordenação octaédrica por oxigênios nos sistemas ricos em Al.[300] Pode-se observar também que à medida que a concentração de Al aumenta, a intensidade de ambos os picos diminui. Isso se deve às mudanças em torno do ambiente químico do Al, causando mudanças nos picos de energia dos níveis do núcleo. A principal diferença estrutural entre os sistemas ricos em Al e o Fh são as distâncias interatômicas mais curtas, enquanto os ângulos permanecem comparáveis (**Tabela 5.4**) e isso corrobora a diminuição da intensidade. Além disso, a distância entre os dois picos em sistemas ricos em Al também diminuiu com a inserção de Al. De fato, os parâmetros de distorção sugerem que conforme a distorção aumenta, as distâncias entre os picos diminuem, resultando em um pico de Al_{Oh} menos intenso em alta concentração de Al. Isso significa que, além da distância cátion-cátion, a distorção do octaedro Al controla a intensidade do pico.

Tabela 5.4 – Posições de pico fornecidas em eV para borda-K de Al .

Sistema	Coordenação de Al	Posições dos picos		Fonte	
		Al _{Td}	Al _{Oh}		
[Al(H ₂ O) ₄] ³⁺	4	1569,1 1570,5	-	-	Este trabalho
[Al(H ₂ O) ₆] ³⁺	6	-	1573,3	1576,9	Este trabalho
Akd	4, 6	1567,8	-	1574,7	Este trabalho
Fh10	6	-	1569,8	1572,2	Este trabalho
			1569,4	1571,9	
			1569,1	1571,5	[300]
Fh20	6	-	1570,1	1571,8	Este trabalho
			1568,9	1571,6	
			1568,8	1571,5	[300]
AlGoe10	6	-	1568,8	1572,0	[183]
Dia	6	-	1568,5	1572,5	

5.4.2 – Análise termodinâmica

Os resultados indicam que o sítio de inserção é o Fe_{Oh_l}. Realizamos, então, os cálculos de energia livre de Gibbs de inserção de Al. Para isso, consideramos a reação em que uma impureza é inserida na sub-rede catiônica de **Fh** a partir de um reservatório de Al:



No qual x representa a fração de Fe substituído na estrutura de **Fh**. Os conjuntos de estados de referência termodinâmicos para μ_{Fe} e μ_{Al} , representam os potenciais químicos do ferro na célula Fe-BCC e de alumínio na célula Al-FCC, respectivamente. Na estrutura de cálculos *ab initio*, é conveniente calcular a energia livre de Helmholtz, e aproximar com a energia livre de Gibbs com um termo pV :

$$\Delta G^f = \Delta F^f + pV \quad (5.5)$$

Neste trabalho, desprezamos a contribuição pV com base no fato de que a compressibilidade em um sólido é insignificante dentro de uma faixa de defeito

substitucional sob pressões razoáveis. Além disso, o calor específico eletrônico é tão pequeno que a dependência da contribuição eletrônica com a temperatura também pode ser desprezada. Dentro de uma primeira abordagem,[307] levamos todas as contribuições da termodinâmica em consideração e, assim, escrevemos a energia livre como:

$$\Delta F^\circ = \Delta E^{ele} + \Delta F^{vib} + \Delta F^{conf} + \Delta F^{mag} + \Delta\mu^{corr} \quad (5.6).$$

Na eq. (5.6), ΔE^{ele} denota a energia de inserção eletrônica convencional em $T = 0$ K, ΔF^{vib} a energia livre devido às interações vibracionais. A energia configuracional devido à permutação de Al em massa é calculada por ΔF^{conf} , com a contribuição magnética ΔF^{mag} na célula. A contribuição do potencial químico de correção, $\Delta\mu^{corr}$, é a energia de conexão termodinâmica entre DFT ($T = 0$ K) e a energia calculada de um sistema isolado com a energia livre do sistema em temperatura finita T e pressão parcial, p . Os resultados para essa aproximação é a **Figura 5.6**.

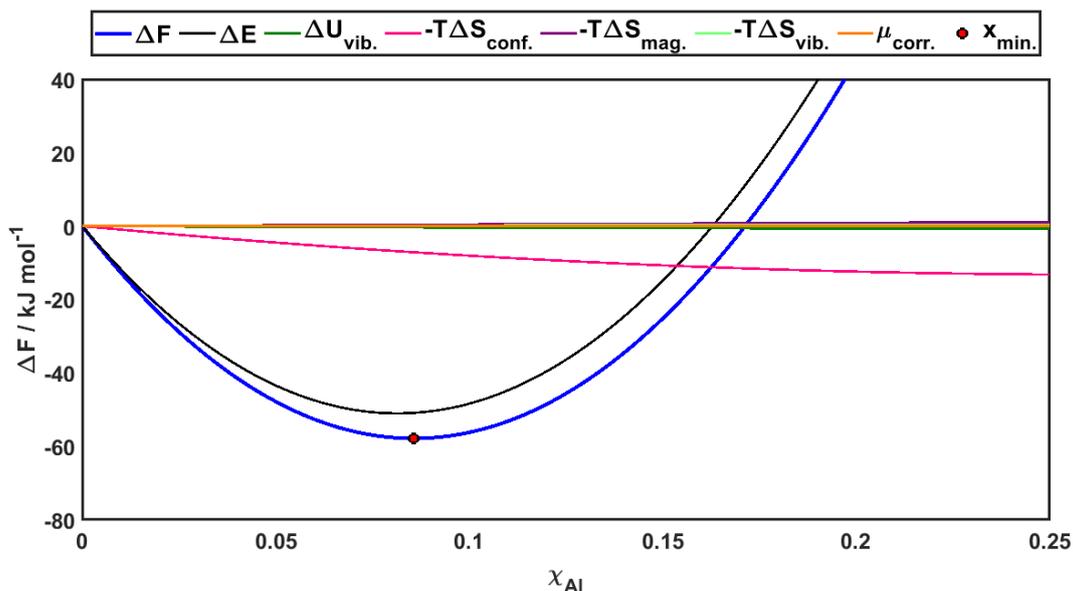


Figura 5.6 – Dependência da concentração de Al por diferenças de energia livre. A curva azul representa o **Fh** impuro com Fe substituído por Al. ($\Delta F_{\min} = -57,8$ kJ mol⁻¹, e $x_{\min} = 8,5\%$).

As curvas ΔE , e, por consequência, ΔF , apresentam tendência de instabilidade após ~15% de concentração de Al. Essa instabilidade pode ser justificada com base na contração dos parâmetros de rede e, conseqüentemente, aproximação dos núcleos da sub-rede catiônica, desestabilizando assim a estrutura cristalina como um todo. Essa instabilidade foi verificada por Dehouck et. al.[308] por análises termogravimétricas. Langmuir[42] ainda propõe, que as entalpias de hidratação (ΔH_{hidr}) dos cátions metálicos

também impactam diretamente na instabilidade estrutural, uma vez que ao se sobrepor as entalpias de rede a ruptura estrutural ocorra. O ΔH_{hidr} para Fe^{3+} e Al^{3+} são relatados em $-4230 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $-4670 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectivamente.[42] Portanto, com a maior substituição de Al, seja no interior da estrutura ou na superfície, espera-se uma demasiada instabilidade estrutural ou reatividade dos mesmos. Hipótese sustentada por Massey[309] no processo de retenção de urânio. No estudo por calorimetria da substituição de Al na **Fh**, apresentado por Namayandeh[310] e por Hiemstra,[299] baseando-se em análises calorimétricas e de Mössbauer, aponta que estabilidade relativa do **Fh** está relacionada tanto com o volume do sistema, quanto à sua superfície. E por fim, a extensa análise de Cismasu et. al. [300] sobre o impacto de Al na estrutura de **Fh**, por meio de uma variedade de técnicas experimentais validam os nossos resultados.

Cismasu et. al.[300] apresentou substituições de Al^{3+} por Fe^{3+} na estrutura sintética de **Fh**, com base em experimentos de espalhamento de raios X de amplo-ângulo (WAXS), no qual, o Al é predominantemente coordenado de forma octaédrica nas amostras sintéticas de **Fh** dentro de uma faixa de 20-30% de Al na estrutura de **Fh**, independentemente do método de síntese usado. A formação de fases aluminosas separadas, como *gibbsita*, foi mais significativa em concentrações de Al acima de 30%. Já em amostras naturais, Cismasu et al.[311] e Adra et al.,[312] usando métodos baseados em espalhamento e absorção de raios X, mostraram que a taxa de Al substituído está entre 14–30 mol% na **Fh**, sem qualquer evidência para a formação de *gibbsita*. Portanto, nossos resultados mostram que as concentrações mínimas encontradas estão de acordo com a literatura, dentro de uma precisão química.

De forma genérica, nossos resultados corroboram a literatura científica, quanto a **Fh** exibir uma maior tendência em incorporar Al em sua sub-rede catiônica, quando comparado aos demais sistemas baseados em Fe. Isso é um indicativo geoquímico que a inserção de Al em estruturas baseadas em Fe, parte inicialmente em sistemas com pouca cristalinidade e com uma maior densidade de ligações OH por sítio metálico, e por processo de intemperismo físico e/ou químico, a estrutura final seja a **Hem**, como mostrado por Ye e colaboradores.[313]

A partir da substituição de Al nos sistemas baseados em Fe, buscamos entender como as propriedades das superfícies desses minerais respondem conforme a inserção de Al. Assim, a próxima seção apresentará uma breve caracterização das superfícies, com composição fixa de Al a partir da utilização de molécula-sonda de H_2O .

5.5 – Estudo das superfícies

5.5.1 – Ferridrita pura

Baseando na eq. 5.1, a busca de superfície mais favorável, e com terminações de átomos que minimiza o momento de dipolo, mostrou que a superfície (110) apresentou o melhor balanço para essas características, **Figura 5.7**. Uma vez que é uma das facetas mais comumente observadas em nanopartículas de **Fh** por difração de elétrons de área selecionada (SAED).[314] Realizou-se o mesmo procedimento para determinação de protocolo de cálculo, mencionado anteriormente.

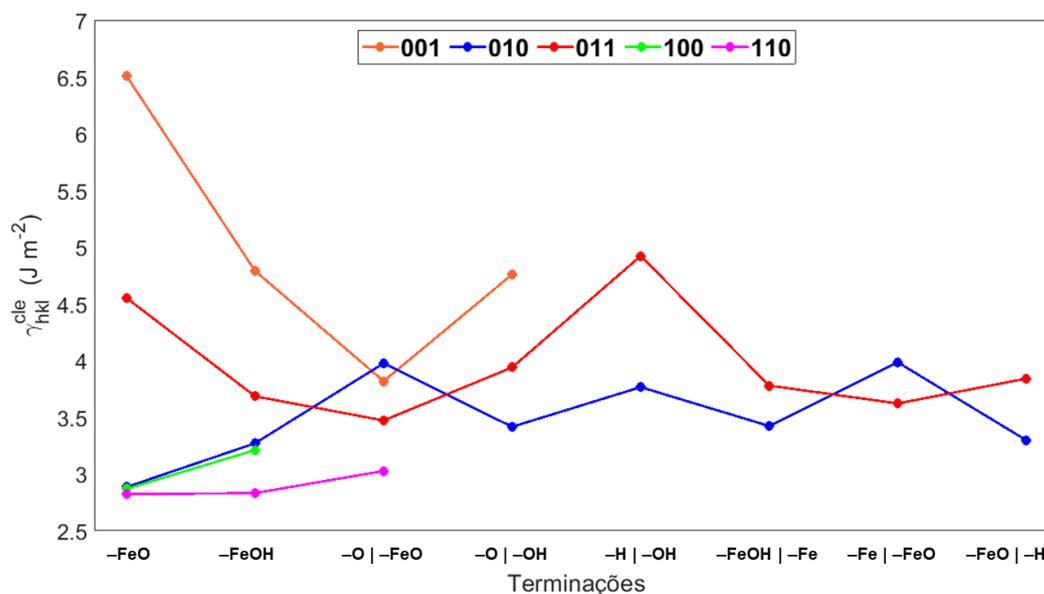


Figura 5.7 – Planos de clivagem estudados para a **Fh**, e suas respectivas terminações.

Quando *bulk* de **Fh** é clivado perpendicularmente a direção [110], ele deixa duas superfícies distintas expostas, **Figura 5.8**. A primeira superfície, denominada aqui de **FhA**-(110), tem seis íons Fe octaédricos na camada superior, quatro dos quais estão com número de coordenação (NC) cinco com o oxigênio, enquanto os outros dois estão com NC quatro com o oxigênio. Já a segunda superfície, denominada de **FhB**-(110), possui quatro íons Fe na camada superior, os quais estão com NC quatro com o oxigênio.

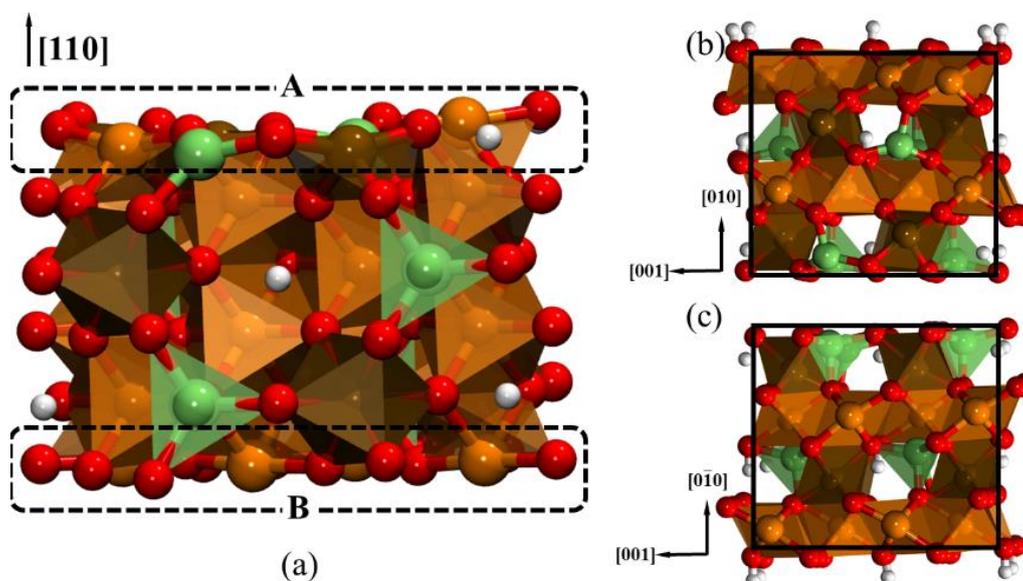


Figura 5.8 – (a) Vista lateral da superfície **Fh**-(110) e suas respectivas superfícies. Vistas de cima são mostradas para (b) **FhA**-(110) e (c) **FhB**-(110). Código de cores: Fe- (Simetria O_h) com *spin up* (orange), Fe-(Simetria O_h) com *spin down* (ocre), and Fe- (Simetria T_d) com *spin down* (green).

5.5.2 – Ferridrita pura e substituída

A escolha do sistema com 20% de Fe substituído, **Fh20**, foi baseada para garantir que se tenha na superfície uma quantidade plausível de Al, comparáveis aos reportados na literatura e a máxima diferenciação das propriedades dos sistemas puros. Assim, para a **Fh**, escolhemos o sistema com 20% de Fe substituído, **Fh20**. [41, 315–319] justificado pelo extenso debate que ainda predomina sobre a estrutura, composição, mecanismos de formação e caracterização de superfície, para a **Fh**. [316] Sumarizamos na **Tabela 5.5** o impacto da presença de Al nas respectivas energias de clivagem e superfície. Calculamos a densidade de ligações rompidas por unidade de área, D_o , na criação de uma nova superfície. Na qual baseia-se na razão entre N_b , que corresponde ao número de ligações quebradas por área A de célula unitária em uma superfície particular.

Tabela 5.5 – Parâmetros das superfícies para os sistemas puros e com Al inserido.

Superfície	$D_o / \text{Å}^{-2}$	$\gamma_{\text{cli.}} / \text{J m}^{-2}$	$\gamma_{\text{surf.}} / \text{J m}^{-2}$	$\gamma_{\text{surf.}}^{\text{Exp.}} / \text{J m}^{-2}$
Fh -(110)	0,16	2,61	1,65	0,11[41]
Fh20 -(110)	0,17	2,65	1,99	-

Apesar de serem topologicamente equivalentes, as superfícies apresentadas possuem propriedades distintas, associadas ao tipo da ligação entre Fe – O – Al. De forma,

genérica o grau de hidratação tem uma contribuição para isso.[218] Assim, apresentamos, na **Figura 5.9**, os resultados de ELF, densidade eletrônica *via* STM, orbitais de borda e mapa de potencial eletrostático para o conjunto {**Fh-Fh20**}-(110).

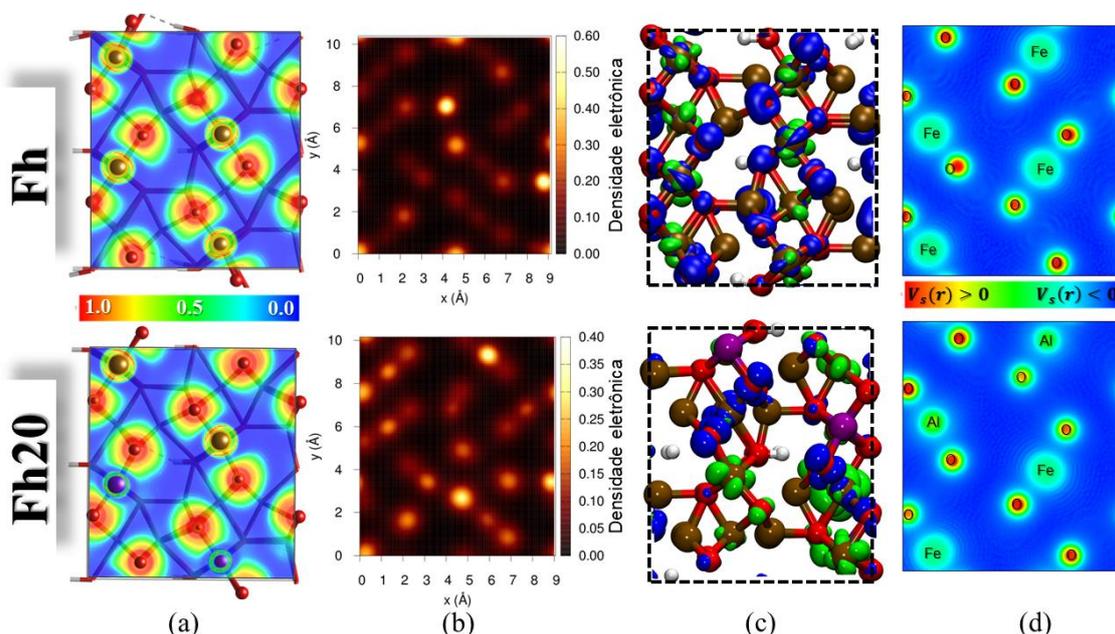


Figura 5.9 – Superfícies da **Fh** e **Fh20**. Em (a) estão os mapas de função de localização eletrônica (ELF). Em (b) está apresentado as imagens de microscopia de varredura por tunelamento (STM – Modo de altura constante à 0.35 Å).[320] Em (c) estão os orbitais de Bloch-Kohn-Sham integrados sobre o topo da banda de valência (**azul**) e o fundo da banda de condução (**verde**) na simetria de transição direta $\Gamma \rightarrow \Gamma$. Em (d) o mapa de potencial eletrostático da superfície ($V_s(\mathbf{r})$),[164] onde os sítios em azul > ciano são positivos e eletrofílicos, os locais em vermelho > amarelo são negativos e nucleofílicos, e em verde são anfóteros. Código de cores: Fe – Ocre, Al – lilás, O – vermelho, e H – branco.

Os resultados apresentados mostram que existe uma maior densidade eletrônica sobre os átomos de oxigênio (pontos mais intensos no STM). Isso mostra que o átomo de oxigênio é a base de Lewis, o que está corroborando o mapa de potencial eletrostático, amarelo \rightarrow vermelho. No capítulo anterior foi apresentado, de forma genérica, que o par de elétrons não-ligante do oxigênio é majoritário no topo da banda de valência, e na superfície não houve mudança significativa quanto a posição dos estados de borda. Em contraponto, os átomos de Fe|Al são atribuídos como ácidos de Lewis, isso é, aqueles que são aptos a receberem densidade eletrônica. Logo, além da faixa de energia estar compatível na faixa de energia da banda de condução, apresenta um dipolo positivo, δ^+ ,

e baixa densidade eletrônica. Isso é evidenciado na **Figura 5.9**, onde os pontos menos intensos no STM são os átomos de Fe|Al nas superfícies, e que por sua vez, são os pontos em ciano → verde no mapa de potencial eletrostático.

Os mapas ELF mostram o quanto essas densidades estão dispersas sobre a superfície. Na escala ELF, valores próximos a 1, a densidade eletrônica está mais localizada, o que é mostrado com uma maior evidência sobre os grupos oxo. Quanto mais próximo de 0,5, mais dispersa é a densidade eletrônica, assemelhando-se a um gás de elétrons livre. Essa característica, é mais acentuada sobre os sítios metálicos, Fe|Al. Uma outra análise que pode ser feita a partir do ELF, é o formato das bacias ELF sobre os átomos. Pares atômicos cuja ligação entre eles tem como característica majoritária a direcionalidade da ligação, ocorre uma maior deformação da densidade eletrônica, facilmente notado sobre o par Fe – O. Já entre os pares atômicos onde a característica principal é a quase-total doação de densidade eletrônica de uma espécie atômica à outra, as bacias ELF tendem a formar círculos perfeitos (esferoides em 3D), mantendo-se o estado localizado sobre esses átomos, e isso é observado sobre o par Al – O.

Como consideração final desta parte, pode-se generalizar que o papel do Al como impureza nas superfícies de sistemas baseados em Fe é o aumento do potencial eletrostático (mais positivo) sobre os sítios básicos de Lewis, favorecendo a formação de um sítio preferencial de interação de espécies aniônicas. O fato de que a faixa de energia das bandas do Al compreender intervalo superior ao do átomo de Fe e como isso torna-se relevante, será discutido de forma mais incisiva na próxima seção. De forma global, a inserção de Al aumenta a energia de superfície e a de clivagem, o que se justifica pelo número e natureza das ligações rompidas. Como discutido anteriormente, sistemas baseados em Al ou que o tem como impureza e está exposto em sua superfície, tendem a apresentar um potencial de polarização médio maior que os sistemas baseados em Fe. A consequência disso é um sítio de adsorção preferencial de espécies nucleofílicas, o que é um indício da propriedade de localidade da adsorção. Dessa forma, cálculos de adsorção de moléculas de água foram realizados para inferir sobre a reatividade da superfície e o papel do Al em oxidróxidos de Fe para imobilização de espécies.

5.6 – Adsorção de água na superfície (110) de Fe e Al-Fe

No estudo da adsorção de água na superfície os modelos químicos foram adaptados a partir do trabalho de Wirth e Sallfrank.[166] O mecanismo associativo foi

estudado sobre os sítios metálicos onde o mecanismo dissociativo I tem o grupo hidroxila sobre o sítio metálico e o próton sobre o primeiro grupo oxo vizinho ao sítio, e o mecanismo dissociativo II mantém o grupo hidroxila sobre o sítio metálico e o próton é afastado para o segundo-vizinho grupo oxo ao sítio metálico. A **Figura 5.10** apresenta os mecanismos estudados para o conjunto de superfícies {Fh-Fh20}-(110).

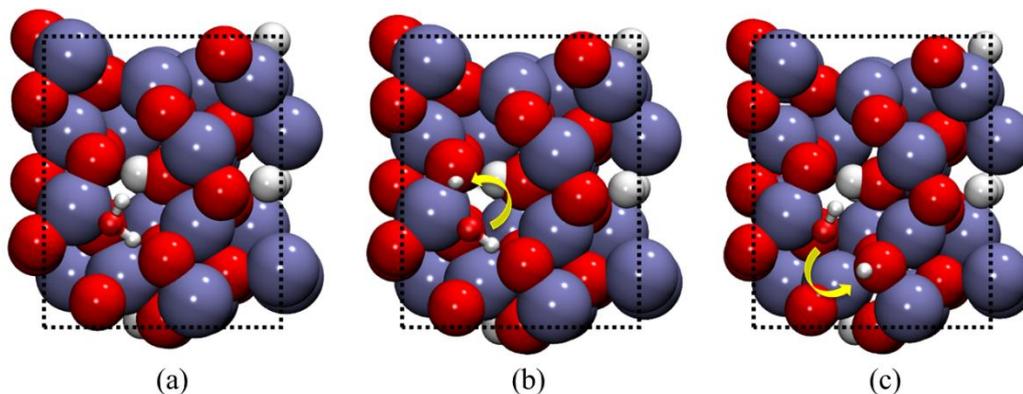


Figura 5.10 – Mecanismos de adsorção de água estudados para o conjunto {Fh-Fh20}-(110). (a) Mecanismo Associativo (MA), (b) Mecanismo Dissociativo I (MD-I) e (c) Mecanismo Dissociativo II (MD-II).

A energia de adsorção ($\Delta E_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ads.}}$) foi calculada para verificar a interação entre as superfícies e a molécula de água. A **equação 5.7** avalia a energia de interação *via* cálculo de função de estado ($\Delta E = \sum_{i,j} [E_i^{\text{Produtos}} - E_j^{\text{Reagentes}}]$). Onde os reagentes são a superfície limpa e a molécula de água, ambos isolados e com geometrias otimizadas, e o produto é a superfície com a molécula adsorvida e com geometria otimizada

$$\Delta E_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ads.}} = -\frac{1}{n} [E^{\text{Surf}+n\text{H}_2\text{O}} - E^{\text{Surf}} - nE^{\text{H}_2\text{O}}] \quad (5.7).$$

Na eq. (5.7), $E^{\text{Surf}+n\text{H}_2\text{O}}$ é a energia da superfície com água, E^{Surf} é a energia da superfície sem água e $E^{\text{H}_2\text{O}}$ é a energia da molécula de água isolada em uma caixa com as mesmas dimensões do *slab*, calculada utilizando o mesmo protocolo de cálculo. O último parâmetro é o n , que representa o número de moléculas de água adsorvida na superfície. Para completar uma monocamada de água sobre a superfície, $n = 4$.

Faltam informações na literatura sobre a interação da água com as superfícies de **Fh-(110)**. O comprimento de ligação entre o átomo de O da água e o sítio metálico da superfície das geometrias otimizadas para a adsorção dissociativa e molecular de água no

conjunto {Fh, Fh20}-(110) são apresentadas nas **Tabela 5.6**. Tal como a energia de adsorção de água nessas superfícies.

Tabela 5.6 – Comprimentos médios de ligação, em angstrom, entre $M_{\text{surf.}} - O_{\text{Water}}$ para cada superfície e a respectiva energia de adsorção, em kJ mol^{-1} , referente à cada mecanismo.

Mecanismo	Superfícies				
	Sítios	Fh-(110)		Fh20-(110)	
		$\Delta E_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ads.}}$	Comp. Lig.	$\Delta E_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ads.}}$	Comp. Lig.
Molecular	Al	-	-	102,5	1,98
	Fe	98,7	2,00	99,1	1,99
	Monocamada	98,9	2,01	103,1	1,98
Dissociativo I	Al	-	-	124,6	1,89
	Fe	122,5	1,95	123,1	1,94
	Monocamada	122,7	1,95	124,8 ^a	1,91 ^a
Dissociativo II	Al	-	-	124,1	1,96
	Fe	118,8	1,98	119,2	2,00
	Monocamada	118,9	1,98	124,6 ^a	1,97 ^a

^a A média inclui 2 moléculas de água em sítio de Fe e 2 em sítio de Al.

Estruturas dissociadas são mais estáveis, refletindo em comprimento de ligação menor. A água liga-se mais fortemente nos íons de Al^{3+} que nos íons de Fe^{3+} coordenados na superfície, o que também reflete em distâncias $M - \text{OH}$ mais curtas. Além disso, a energia de adsorção não é sensível à posição do próton na superfície. Considerando a adsorção termodinamicamente estável, a energia do processo deve ser menor do que a energia de ligação $\text{O} - \text{H}$ (por exemplo, $\text{HO} - \text{H} + \text{Surf} \rightarrow \text{HO} - \text{Surf} + \text{H}$). Essa premissa corrobora nossos resultados. Considerando as condições onde o pH é menor do que $\text{pK}_a^{\text{Surf}}$, requer que a ligação $M - \text{O}$ seja mais forte (princípio de Le Chatelier). Dentro deste contexto, as energias de ligação para as ligações $\text{O} - \text{Al}$ e $\text{HO} - \text{Al}$, são significativamente maiores (501,9 e 547,0 kJ mol^{-1} , respectivamente)[253, 254] do que o $\text{O} - \text{H}$ (497,0 kJ mol^{-1}).[253, 254] Entretanto, para $\text{O} - \text{Fe}$ e $\text{HO} - \text{Fe}$ as energias de ligação (407,0 e 366,0 kJ mol^{-1} , respectivamente)[253, 254] são menores e, mesmo assim, o processo dissociativo é mais favorecido. Isso significa que a formação de $\text{O}_{\text{surf}} - \text{H}$

auxilia no processo dissociativo para as superfícies puras em Fe. Mostrando assim que o grupo H₂O é melhor grupo abandonador que o grupo OH nas superfícies estudadas.

5.7 – Considerações Finais

Os parâmetros de rede estimados para a **Fh** e os comprimentos de ligação estão de acordo com os dados experimentais disponíveis e, outros valores calculados. A análise QTAIM indicou que a **Fh** apresenta um caráter covalente pronunciado. À medida que a concentração de Al aumenta na estrutura, esse caráter diminui, tendendo à um caráter mais iônico.

A substituição ocorre preferencialmente em sítios octaédricos. A presença de Al no cristal faz com que a energia de coesão e o módulo volumétrico eleve seus respectivos valores, em módulo. Esse aumento faz com que a clivagem desse material se torna mais dificultada. Refletindo no aumento a energia de clivagem e de superfície. Apresentando alta capacidade de adsorção de espécies nucleofílicas. Isto é particularmente relevante em várias situações (por exemplo, barragens de rejeitos), onde as concentrações de potenciais espécies tóxicas são elevadas.

Por último, as tendências de adsorção observadas também podem ser influenciadas por efeitos estruturais. Por exemplo, o Al demonstrou afetar significativamente a adsorção de água, independente do mecanismo. Assim, os efeitos do Al na estrutura da **Fh**, o que podem resultar na estrutura mais defeituosa ou desordenada com mais sítios reativos, apresentando propriedade de localidade, com respeito à adsorção. No caso de aumentar a abundância de Al-Fe misturado nessas fases, a adsorção será maior.

Finalmente, nossos resultados apontam tendências de especiação que devem ser consideradas em esforços futuros para modelar a adsorção de oxiânions em sistemas ricos em Al. No geral, a caracterização dos mecanismos de adsorção de água em **Fh** apresentada aqui, oferece um passo importante na extensão dos modelos de adsorção de superfície para sistemas mais ambientalmente realistas.

Capítulo 6 – Adsorção de espécies $H_nAsO_4^{n-3}$ ($n = 1, 2$)

Neste capítulo, cálculos da energia de adsorção de espécies químicas de arsenato, $H_nAsO_4^{n-3}$ ($n = 1, 2$), em superfícies (001) de **Cor** e **Hem**, superfícies (010) de **Dia** e **Goe**, e superfícies (110) de **Fh**, e em superfícies com substituição isomórfica são apresentados. O mecanismo de adsorção é discutido em detalhes e comparado com dados experimentais reportados na literatura.

6.1 – Aspectos computacionais

Cálculos DFT com condições periódicas de contorno (DFT-PBC) implementada no pacote de *software* Quantum ESPRESSO[146, 147] foram realizados. Avaliamos a imobilização de espécies de As(V) nas superfícies (001) de **Cor**, **Hem14**, e **Hem**, superfícies (010) **Dia**, **Goe25**, e **Goe**, e superfícies (110) de **Fh**, e **Fh20**. Os conjuntos de superfícies {**Cor**, **Hem14**, **Hem**}-(001), {**Dia**, **Goe25**, **Goe**}-(010) e {**Fh**, **Fh20**}-(110) foram simulados usando modelos de *slab* construídos com a mesma configuração apresentada nos **Cap. 3, 4 e 5**. Os cálculos foram realizados com a primeira zona de Brillouin centrada no ponto- Γ e a energia de corte foi ajustada para 50 Ry (680 eV).

A energia de adsorção ($\Delta E_{As(V)}^{ads.}$) foi estimada utilizando a **equação 6.1**.

$$\Delta E_{As(V)}^{ads.} = E^{Surf+As(V)} - E^{Surf} - E^{As(V)} \quad (6.1)$$

No qual $E^{Surf+As(V)}$ é a energia da superfície com a espécie de H_3AsO_4 adsorvida, com um ou dois prótons dissociados, e adsorvidos na superfície. E^{Surf} é a energia da superfície e $E^{As(V)}$ é a energia da espécie de H_3AsO_4 isolada, calculada utilizando uma caixa com as mesmas dimensões do *slab* e o mesmo protocolo de cálculo. Investigamos a adsorção por três vias distintas, **Figura 6.1**. A primeira, por compartilhamento de canto bidentado-binuclear, 2C , resultante do compartilhamento de cantos entre espécies $H_nAsO_4^{n-3}$ e pares de octaedros MO_6 compartilhando arestas. Uma segunda via correspondente ao complexo de compartilhamento de canto monodentado-mononuclear, 1V , que resulta do compartilhamento de cantos entre as espécies $H_nAsO_4^{n-3}$ ($n=1,2$) e os octaedros MO_6 . Por último, temos o compartilhamento de bordas bidentada-mononuclear, 2E , entre as espécies de $H_nAsO_4^{n-3}$ e as bordas de MO_6 .

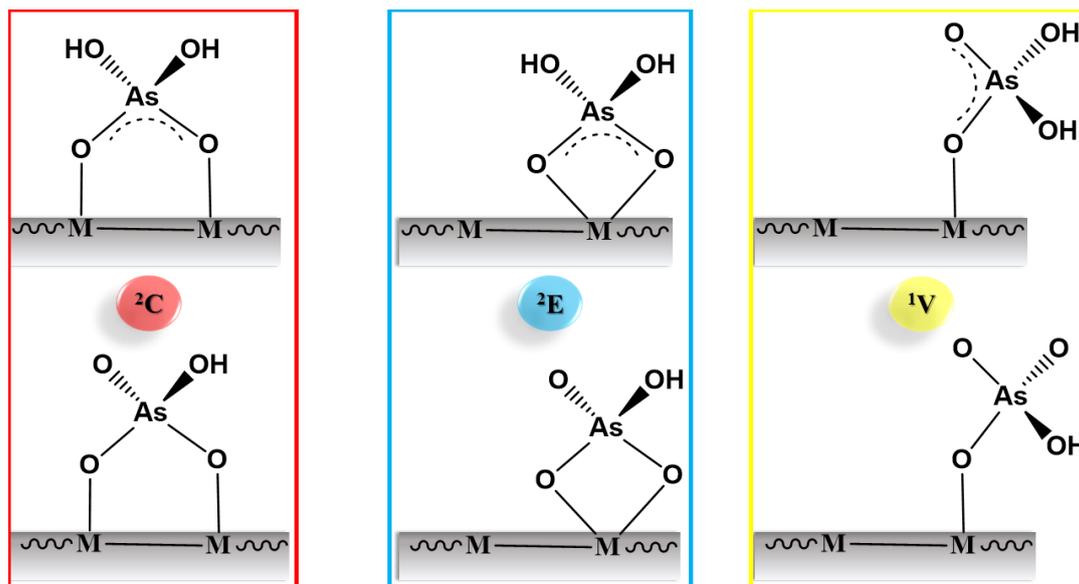


Figura 6.1 – Mecanismos avaliados para as superfícies – ${}^2\text{C}$ (bidendato-binuclear); ${}^2\text{E}$ (bidendato-mononuclear); ${}^1\text{V}$ (monodentado-mononuclear).

Para garantir que o sistema permaneça neutro com a adsorção de espécies desprotonadas ($n = 1, 2$), prótons foram adicionados na superfície em um sítio contendo oxigênio. Sempre observando que os hidrogênios fossem sempre colocados no mesmo sítio equivalente do tipo $\mu - \text{O}$.

6.2 – Química das espécies de As(V) e sua relação com as superfícies

As espécies de arsenato, $\text{H}_n\text{AsO}_4^{n-3}$ ($1 \leq n \leq 3$), são aniônicas em meio aquoso, onde o pH frequentemente varia de 6 a 8[321–323] em águas naturais. A estrutura básica dos íons de $\text{H}_n\text{AsO}_4^{n-3}$ é um átomo de As central que se liga a quatro oxigênios de forma tetraédrica. O grau de desprotonação do $\text{H}_n\text{AsO}_4^{n-3}$ depende fortemente das condições de pH do meio, **Figura 6.3-a**, e vários mecanismos foram propostos para explicar a adsorção química do $\text{H}_n\text{AsO}_4^{n-3}$. [324]

Em ambientes oxidativos, as espécies $\text{H}_n\text{AsO}_4^{n-3}$ são as formas predominantes, e estudos anteriores revelaram que o íon está associado principalmente aos oxidróxidos de ferro presentes no solo,[324] ou é fortemente adsorvido em argilas, óxidos e hidróxidos.[66, 325, 326] Entre os componentes do solo, são comumente encontrados o Al e o Fe e as espécies formadas são altamente dependentes do pH.[236] Os respectivos minerais exibem em sua superfície cargas positivas, apresentando forte afinidade por espécies $\text{H}_n\text{AsO}_4^{n-3}$. [226, 229, 327–330] Em particular, as espécies de arsênio são

adsorvidas nesses oxidróxidos e sua mobilidade é altamente influenciada,[229, 230, 327, 331, 332] controlando o ciclo biogeoquímico do arsênio. A adsorção de arsênio em óxidos de ferro é dependente do pH. Pierce e Moore[333] relataram que as espécies $H_nAsO_4^{n-3}$ são preferencialmente adsorvidas em óxidos e oxidróxidos de Fe entre pH 4-7. Uma vez que essas espécies são adsorvidas sobre as superfícies oxidróxidos formando complexos monodentados ou bidentados estáveis por meio de troca de ligante com grupos OH^- ou H_2O . [334] Farrel et al. mostrou evidências por meio de cálculos computacionais que os complexos monodentados de As(V)-Fe(oxidróxidos) menos exergônicas que complexos bidentados.[327] Outros investigadores concluíram que os complexos monodentados são instáveis[335] e que a evidência relatada anteriormente para complexos monodentados pode ser atribuída a uma interpretação incorreta dos resultados do EXAFS.[336]

6.3 – Adsorção nas superfícies

A **Tabela 6.1** mostra as estimativas das energias de adsorção tomando como referência a superfície relaxada e a espécie de H_3AsO_4 em fase gasosa. Os dados indicam que os sítios de Al nos sistemas substituídos têm maior efetividade na imobilização de espécies $H_nAsO_4^{n-3}$ ($n = 1, 2$). Dado os três mecanismos estudados, o 2C apresenta a energia de adsorção mais favorável.

Tabela 6.1 – Energias eletrônicas de adsorção (kJ mol^{-1}) em função do tipo de mecanismo, superfície e sítio de adsorção para as espécies ($\text{H}_n\text{AsO}_4^{n-3} + n\text{H}^+$), e comparando com mecanismos de adsorção de H_2O .

Superfície	Mecanismo de adsorção de $[\text{H}_2\text{AsO}_4^- + \text{H}^+]$			Mecanismo de adsorção de $[\text{HAsO}_4^{2-} + 2\text{H}^+]$			Mecanismo de adsorção de $\text{H}_2\text{O}^{\dagger\dagger}$		
	${}^2\text{C}$	${}^2\text{E}$	${}^1\text{V}$	${}^2\text{C}$	${}^2\text{E}$	${}^1\text{V}$	M	DI	DII
Cor-(001)	-140,1	-132,5	-129,8	-149,9	-135,6	-136,8	-118,1	-147,8	-126,1
Dia-(010)	-87,2	-76,1	-81,5	-94,6	-83,7	-86,2	-26,1	-38,7	-33,3
Fh20-(110) Sob Al		-88,8	-107,6		-110,7	-111,6	-102,5	-124,6	-124,1
Fh20-(110) Sob Fe	-118,1 [†]	-88,1	-105,1	-122,4	-108,2	-109,7	-99,1	-123,1	-119,2
Fh-(110)	-110,5	-87,8	-103,7	-121,0	-107,6	-109,1	-98,9	-122,7	-118,9
Goe25-(010) Sob Al		-67,9	-63,3		-75,2	-79,0	-32,3	-42,4	-37,2
Goe25-(010) Sob Fe	-72,0 [†]	-66,5	-62,2	-87,1	-77,6	-78,4	-40,1	-55,3	-54,2
Goe-(010)	-88,9	-78,9	-82,0	-96,5	-76,9	-78,3	-54,5	-69,9	-67,2
Hem14-(001) Sob Al		-106,0	-102,1		-117,0	-117,9	-101,2	-111,1	-107,3
Hem14-(001) Sob Fe	-120,0 [†]	-106,1	-102,6	-130,3	-112,2	-114,0	-93,1	-103,4	-98,0
Hem-(001)	-112,6	-104,4	-105,5	-125,2	-110,8	-113,5	-92,0	-105,1	-96,5

[†] Processo de adsorção do tipo ${}^2\text{C}$ envolvendo um átomo de Al e um Fe. ^{††} M = Adsorção molecular; DI = Adsorção Dissociativa Canal I; DII = Adsorção Dissociativa Canal II. Canais previamente apresentados no **Cap. 3**.

A tensão entre a ligação do sítio metálico e os átomos de O das espécies $\text{H}_n\text{AsO}_4^{n-3}$ aumenta para o mecanismo ${}^2\text{E}$, desfavorecendo a adsorção dessas espécies por esse mecanismo. A efetividade da ligação para o sítio ${}^1\text{V}$ é menor, os resultados para a adsorção do tipo ${}^2\text{C}$ encontram-se em um bom acordo com os reportados na literatura.[292, 337–339] A tendência de adsorção de espécies $\text{H}_n\text{AsO}_4^{n-3}$ segue a mesma tendência da energia de adsorção de H_2O sobre as superfícies, embora a molécula de H_2O tenha um mecanismo de adsorção diferente do $\text{H}_n\text{AsO}_4^{n-3}$.

De acordo com os cálculos, a adsorção do íon H_2AsO_4^- nas superfícies seguem a seguinte ordem decrescente: **Cor** > **{Fh, Fh20}** > **{Hem14, Hem}** > **{Dia, Goe25, Goe}**. Em relação a espécie de HAsO_4^{2-} a ordem é alterada de acordo com a seguinte ordem decrescente: **{Cor, Hem14, Hem}** > **{Fh, Fh20}** > **{Dia, Goe25, Goe}**. Dados experimentais de espectroscopia de refletância atenuada no infravermelho com transformada de Fourier (ATR-FTIR),[340] espectroscopia de estrutura fina de absorção de raios X estendida (EXAFS),[337, 341] e isothermas de adsorção para a adsorção de As(V) em superfícies de óxidos e oxidróxidos de Fe e Al,[228, 230] indicam que a adsorção mais favorecida é pelo mecanismo ^2C , evidenciando o tipo de mecanismo envolvido na imobilização de As(V), tal como a superfície preferencial. Dados de EXAFS,[335, 341] mostram as distâncias médias entre As – M da ordem de 3,26 Å (M = Fe), e 3,10 Å (M = Al), sugerindo assim que a adsorção é química.[57, 58, 228–230, 324, 333, 335, 340] Nossos resultados corroboram os resultados obtidos com as técnicas experimentais supracitadas. Portanto, a presença de Al na superfície não altera o mecanismo de adsorção favorável em sítios ^2C , apenas aumenta a energia de ligação, favorecendo uma maior imobilização de espécies de As(V) nas superfícies.

Dentro de um modelo de rede iônica e de forma puramente teórica, para o conjunto **{Dia, Goe25, Goe}**-(010), a carga nominal negativa devido aos íons vizinhos próximos à superfície M^{3+} é -3 , tornando a região da superfície próxima ao M^{3+} efetivamente neutra. Consequentemente, a atração eletrostática em relação as espécies $\text{H}_n\text{AsO}_4^{n-3}$ torna-se pequena, justificando a baixa $\Delta E_{\text{As(V)}}^{\text{ads}}$. Para quantificar isso, pode-se somar a carga efetiva dos grupos vizinhos e adicionar à carga $+3$ do M^{3+} da superfície para determinar a carga eficaz. Cada M^{3+} da superfície, sem contar a água de superfície, é vizinha de 3O^{2-} que são compartilhados por 3M^{3+} , e 2OH^- que são compartilhados por 2M^{3+} . Esta análise mostra que cada M^{3+} da superfície está rodeada por uma valência de carga de $3(-2)/3 + 2(-1)/2 = -3$ com apenas 5 vizinhos. Por outro lado, o M^{3+} no interior do cristal, tem como primeiros vizinhos 3OH^- compartilhados por 3M^{3+} e 3O^{2-} compartilhado por 3M^{3+} , resultando em uma carga de valência de $3(-1)/3 + 3(-2)/3 = -3$. Esta simples análise justifica a baixa energia de adsorção para este sistema.

O potencial eletrostático da superfície, δ , (**Figura 6.2**) confirma que os sítios de adsorção sobre os átomos de Al/Fe (sítios com δ^+) são os mais suscetíveis a interações

com bases de Lewis.[164] Áreas nucleofílicas cujo potencial eletrostático é negativo, δ^- , são encontradas sobre os átomos de O da superfície.

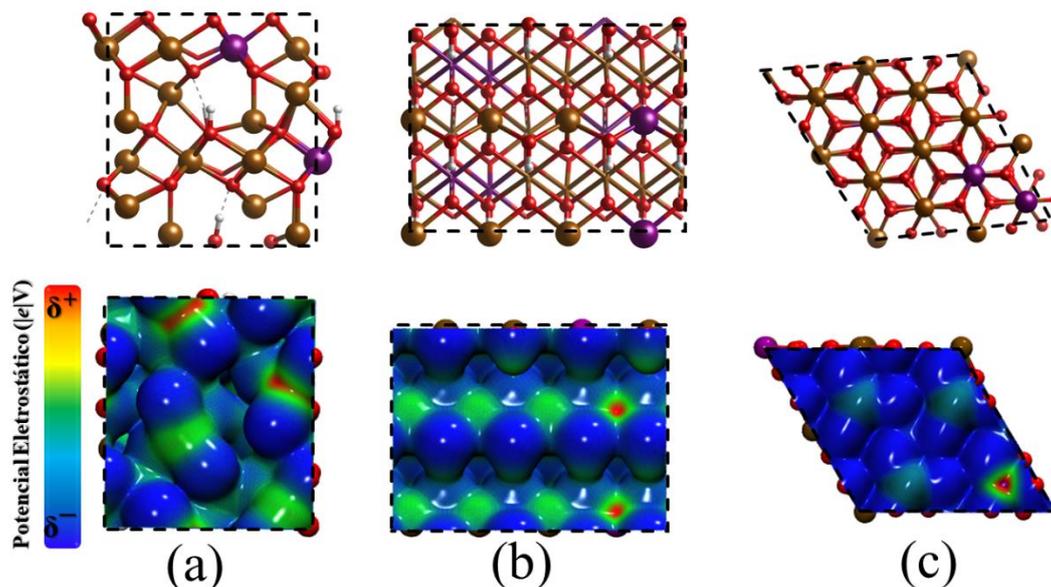


Figura 6.2 – Mapa de potencial eletrostático ($V_s(\mathbf{r})$) para (a) **Fh20**-(110) (b) **Goe25**-(010) (c) **Hem14**-(001). O ferro está em cor marron, oxigênio em vermelho, hidrogênio em branco e o alumínio em roxo.

Os resultados mostram que além de uma baixa densidade eletrônica entre o par Fe – O_{As} , a natureza da ligação passa a ser menos iônica comparado ao par Al – O_{As} . Isso significa que existe uma maior transferência de densidade eletrônica entre o Al e O_{As} que Fe e O_{As} , seguindo o gradiente $M \rightarrow O_{As}$. O fato de que ligações de natureza tipicamente iônicas governam a adsorção de espécies $H_nAsO_4^{n-3}$ sobre as superfícies, corrobora os resultados de mapas de potencial eletrostático, e justifica os valores de energia de adsorção elevados para esses sistemas. A partir do cálculo de diferença de densidade eletrônica ($\Delta\rho = \rho^{Surf+H_nAsO_4^{n-3}} - \rho^{Surf} - \rho^{H_nAsO_4^{n-3}}$, $n = 1, 2$), é possível verificar onde a densidade eletrônica está em maior presença ou deficiência, promovido pelo processo de adsorção. O produto da diferença da densidade eletrônica pelo segundo autovalor da matriz Hessiana aplicada sobre diferença da densidade eletrônica, $\lambda_2\Delta\rho$, [201, 202, 342, 343] é chamado de Gradiente de Densidade Reduzido, RDG, [343]. Por meio desta grandeza podemos inferir o tipo de ligação existente entre adsorvente-adsorvato desenhando mapas de regiões de interações não-covalentes, NCI, [343] apresentados na **Figura 6.3**.

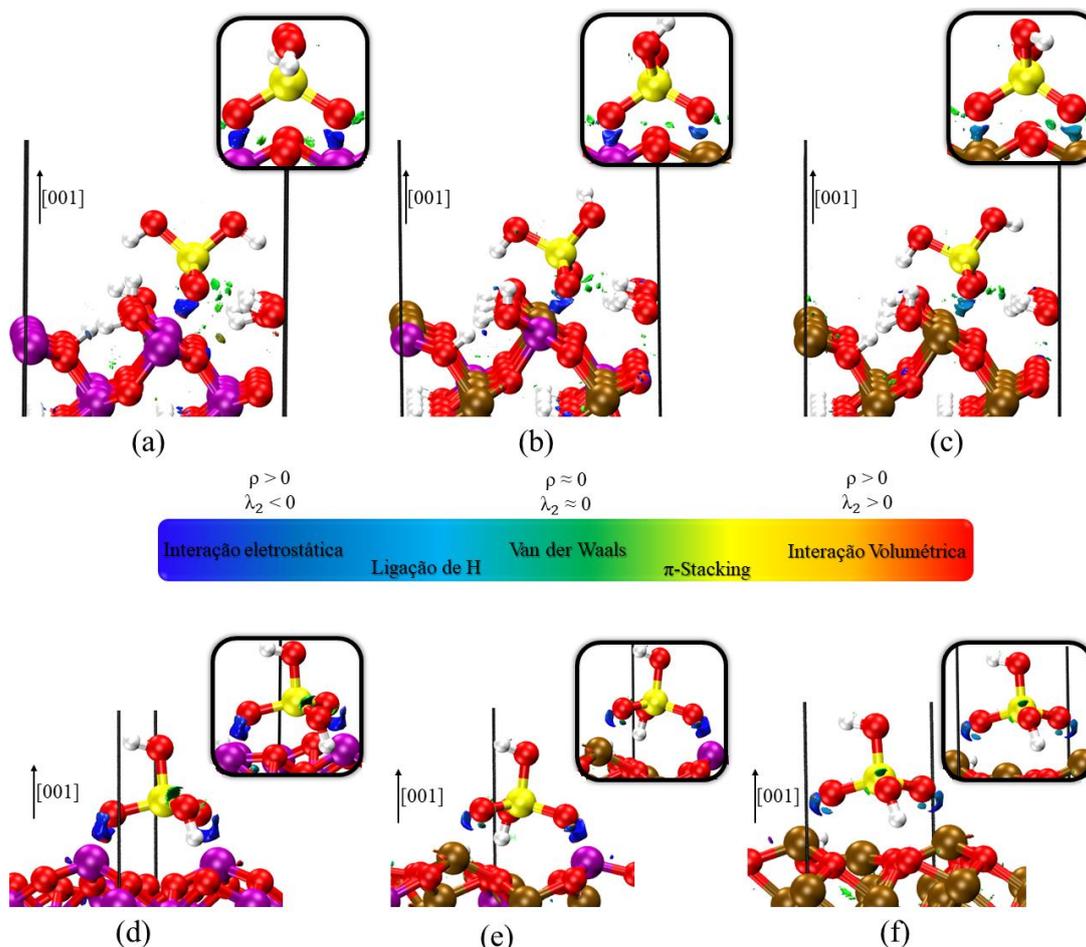


Figura 6.3 – Mapas RDG com NCI para as superfícies (a) **Dia** (b) **Goe25** (c) **Goe** (d) **Cor** (e) **Hem14** e (f) **Hem** com H_2AsO_4 adsorvido.

Fica evidente que os sítios Al apresentam um potencial mais elevado que os sítios de Fe, logo são sítios ácidos de Lewis mais fortes. Os mapas de NCI, juntamente com os mapas de potencial eletrostático, estão em pleno acordo com essa afirmação. Aumentando a concentração de Al na superfície, favorece a formação de interações do tipo coulombianas que, por sua vez, potencializa a interação Superfície – As(V). Tornando a imobilização de espécies de As(V) mais exotérmica.

A menor transferência de densidade eletrônica entre o par As – O_{As} , e uma maior transferência de densidade eletrônica entre M – O_{As} , é mensurado pelas distâncias As – M. Estes dados estão em acordo com o previsto para o sítio de adsorção por compartilhamento de canto bidentado, ^2C por meio de experimentos de EXAFS.[335, 344–346] GI-EXAFS[337] e combinação de Raman e XPS[347].

Tabela 6.2 – Distâncias medias, em Å, entre o As sobre os sítios de adsorção para uma simetria do tipo bidentado-binuclear, ^2C .

Superfícies	H ₂ AsO ₄ ⁻	HAsO ₄ ²⁻	Referência Experimental (Å)
	As – M		
Cor-(001)	3,14	3,29	3,07[337]
Dia-(010)	3,14	3,16	3,19[344, 345] [†]
Fh-(110)	3,29	3,32	3,36-3,65[335, 341, 347]
Fh20-(110)	3,35	3,37	3,10-3,30[230, 312]
Goe25-(010)	3,16	3,15	-
Goe-(010)	3,23	3,26	3,23-3,30[341, 345]
Hem14-(001)	3,24	3,33	-
Hem-(001)	3,31	3,37	3,24-3,35[335, 338, 341]
As – O (Å)			
Molécula isolada	1,75	1,77	1,69-1,71[61]

[†] Dados relativos à *Gibbsita*.

A ligação bidentada entre o fragmento AsO₄ e o octaedro FeO₆, conforme encontrado para adsorção em sítios reativos de sistemas baseados em Fe, foi relatada com distância As – Fe estimada em 3,20 Å.[335, 346] O fato de encontrarmos distâncias que oscilam dentro dessa média, é provavelmente devido ao modelo de adsorção sem a adição de solvente. Além disso, distâncias interatômicas de As – Al relativamente curtas, indicam adsorção de As ao Al.[345, 348, 349] Considerando as distâncias As – Al relatadas em diferentes configurações estruturais possíveis. As distâncias de As – Al para um tetraedro de AsO₄ ligado a dois átomos de O adjacentes de octaedros AlO₆ com compartilhamento de bordas são, em média, menores, 3,10 Å.[345] Arai e Sparks,[349] por meio de análise de EXAFS, mostraram que, em óxido de alumínio reagido com As(V) envelhecido, as distâncias interatômicas de As – Al são 3,11 – 3,14 Å, sugerindo ambientes de ligação binuclear bidentados. O mineral de referência foi a mansfieldita (AlAsO₄.2H₂O) e foi estimado a distância interatômica entre As – Al de 3,15 Å. A distância As – Al para o tipo mononuclear-bidentada (²E) está entre 2,07 e 2,64 Å.[348]

Em contraste com algumas técnicas de espectroscopias citadas, foi possível através do nosso modelo diferenciar os três mecanismos de adsorção de As(V) nas superfícies com base em $\Delta E_{As(V)}^{ads}$. Conforme mostrado na **Tabela 6.1**, o nosso modelo sugere que o complexo binuclear-bidentado (compartilhamento de canto, ²C, **Figura 6.1**) tem a ligação mais termodinamicamente favorável para adsorção de As(V) nas superfícies

de óxidos e oxidróxidos de Fe e Al. Estes dados são consistente com os dados experimentais citados até o presente momento, tal como as distâncias da ligação interatômicas estimadas entre a ligação As – M.

As energias de adsorção para 2E e 1V são, em média, 5 kJ mol^{-1} mais alto em energia que o mecanismo mais favorável 2C . Isso indica que os outros modos de adsorção são acessíveis, embora em menor extensão. Em experimentos de EXAFS, diferentes caminhos de espalhamento devido a diferentes valores de distância de ligação As-M são sobrepostos o que explica os efeitos observados na concentração de Al na superfície e de pH.

Os cálculos DFT foram consistentes com dados da literatura, mostrando a predominância da complexação do tipo 2C para As(V). O mecanismo de adsorção nas superfícies estudadas não foram afetadas pela presença de Al. A presença de Al na superfície contribui para imobilização de As(V), com a energia de adsorção estabilizada, em média, em 8 kJ mol^{-1} , no caso da **Fh** e **Hem** e desestabilizada em cerca de 16 kJ mol^{-1} no caso da **Goe**.

6.5 – Considerações Finais

A energia de adsorção estimada ($\Delta E_{As(V)}^{ads.}$), bem como a distância de ligação As – M correspondentes, resumidas nas **Tabela 6.1** e **6.2**, para os mecanismos apresentados no diagrama esquemático de cada complexo mostrado na **Figura 6.1**, demonstram que as espécies químicas H_2AsO_4^- e HAsO_4^{2-} adsorvem na superfície dos óxidos e oxidróxidos de ferro e alumínio por meio do mecanismo binuclear-bidentado (2C) com distâncias médias As – Fe e As – Al da ordem de 3,28 e 3,23 Å, respectivamente. A energia de adsorção é estimada ser maior para a adsorção de HAsO_4^{2-} para todos os sistemas investigados, em média $8,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ a mais que H_2AsO_4^- .

A presença de alumínio na superfície parece afetar relativamente pouco a energia de adsorção. A energia de adsorção é estabilizada da ordem de 8 kJ mol^{-1} para **Fh** e **Hem**, e desestabilizada para **Goe** da ordem de 16 kJ mol^{-1} com 25% de presença de Alumínio. É importante observar que a energia de adsorção do HAsO_4^{2-} e H_2AsO_4^- no **Cor** é cerca de 60 kJ mol^{-1} e 45 kJ mol^{-1} mais estável, respectivamente, que no seu isomorfo **Hem**. Por outro lado, a energia de adsorção nas superfícies de **Dia** e **Goe** são essencialmente os

mesmos valores, e a presença de alumínio na superfície de **Goe** não traz grandes alterações nas energias de adsorção com diferenças da ordem de no máximo 10 kJ mol^{-1} .

Em relação à adsorção da água, a tendência segue a mesma para a adsorção de arsenatos, com exceção do caso da **Goe**, em que a presença de Al claramente desestabiliza a adsorção da água. Isso é esperado, pois para os isomórficos puros (**Goe** e **Dia**), a energia de adsorção é cerca de 30 kJ mol^{-1} menos estável que para a adsorção em **Goe**. Aparentemente, esta diferença em relação aos íons arsenato está relacionado ao impedimento estérico e ao caráter mais covalente da ligação da água na superfície da **Goe**.

Finalmente, nossos resultados fornecem tendências de como a especiação química em relação ao pH podem afetar o processo de adsorção, embora a descrição atomística da interface água/sólido por meio de modelos químicos que inclua a água líquida ainda não foi possível ser realizado no atual estágio de desenvolvimento da tecnologia computacional e dos métodos teóricos. No geral, a caracterização dos mecanismos de adsorção/complexação de oxianions apresentada aqui oferece um passo importante na extensão dos modelos de complexação de superfície para sistemas mais realistas.

Capítulo 7 – Conclusões

Os óxidos e oxidróxidos de ferro e alumínio estão presentes nos solos são responsáveis por vários processos de interesse ambiental e geoquímicos. Os íons de ferro e alumínio formam diferentes espécies químicas que se precipitam em determinadas condições para formar hidróxidos amorfos. Estes hidróxidos de ferro dão origem a diferentes minerais por meio de mudanças de fase e de desidratação. A **Fh** é formada inicialmente com tamanho nanométrico, mas depois por meio de condensação se transforma em **Goe** e **Hem**. Os hidróxidos de alumínio seguem processos similares para formar estruturas isomórficas como o **Dia** e **Cor**. Impurezas são encontradas incrustadas nestes minerais, contribuindo para a imobilização de íons tóxicos ou prejudiciais ao meio ambiente. A disposição adequada de rejeitos inorgânicos envolve necessariamente a imobilização de íons como de As(III) e As(V), diminuindo a sua biodisponibilidade.

Os óxidos e oxidróxidos de ferro e alumínio são muito estudados e investigados por diferentes técnicas experimentais e teóricas. No entanto, o entendimento dos mecanismos que envolvem a superfície e sua interface com o meio aquoso ainda é um desafio para os pesquisadores. A natureza dinâmica que envolve os processos de dissolução e precipitação em resposta as mudanças de pH, temperatura e força iônica demonstra o quanto difícil e desafiador é a abordagem destes materiais.

A nossa contribuição neste trabalho foi inicialmente consolidar os dados disponíveis sobre estes sistemas focando nos aspectos estruturais e da adsorção sobre as superfícies dos oxidróxidos. As estruturas da **Hem**, **Goe** e seus isomorfos **Cor** e **Dia** foram revisitadas por meio de cálculos DFT/ondas planas. A lacuna de informações sobre o **Dia** foi parcialmente preenchida, por cálculos de estrutura, de superfície e pela estimativa da energia de adsorção de água via mecanismos molecular e dissociativo. Os dados demonstram, por meio de cálculos QTAIM, que as fases baseadas em Fe são compostas por ligações de caráter mais covalente, que as fases baseadas em Al, que envolve a ligações do tipo M – (O|OH). Tal fato justifica a classificação das fases baseadas no grau de ionicidade, c , de **Fh** ~ **Hem** (0,59) < **Goe** (0,63) < **Dia** (0,85) < **Cor** (0,97). Uma comparação pode ser feita com a dureza de Mohs para os sistemas puros. O **Cor**, por ter a maior dureza (8,5 – 9,0), a clivagem se torna mais dificultada. Enquanto comparado com o seu isomórfico baseado em Fe, a **Hem**, tem menor dureza de Mohs (5,5 – 6,5),

facilitando a formação de superfície. Assim, conforme a inserção de Al cresce na hematita, é de se esperar que ocorra uma elevação da energia de clivagem, dificultando assim a formação de superfícies.

O efeito da substituição isomórfica de Al nos óxidos e oxidróxidos de ferro foi investigado em detalhes nos aspectos estruturais, eletrônicos e termodinâmicos. Estimativa do efeito do potencial químico da água na formação da **Goe** a partir da **Hem** e seus isomorfos parcialmente substituídos por alumínio demonstra que a variação do potencial químico da água tem um efeito relativamente pequeno neste processo. A energia livre de substituição isomórfica do oxidróxidos de ferro foi calculada para diferentes percentagens de Al. Os dados demonstram que não há um mínimo da energia livre que favoreça termodinamicamente a substituição isomórfica por alumínio. Desta forma, a substituição isomórfica do ferro por alumínio em oxidróxidos é um processo controlado cineticamente. Isso explica em parte a síntese de materiais substituídos isomorficamente em uma ampla variedade de percentagens.

O modelo químico da **Fh** mostra-se desafiador, não apenas do ponto de vista experimental – citado na literatura, mas também do ponto de vista computacional. A comparação estrutural entre várias linhas distintas de **Fh**, é um fator preponderante para distinguir a fase/modelo de estudo. Paralelo a isso, o ordenamento magnético também se torna um excelente descritor para indicar qual fase está sendo modelada. Quanto à inserção de Al na estrutura, mostramos *via* cálculos *ab initio* que o sítio preferencial de substituição na estrutura é em sítios octaédricos de Fe da sub-rede catiônica. De forma geral, o impacto da inserção de Al nas estruturas obedece a uma mesma tendência no aumento do *stress* químico, como observada na **Goe**, **Hem** substituídas, e na **Fh**. Isso é, a energia de substituição se torna menos exergônica em função da contração do volume das células unitárias, ou com o aumento da concentração de Al. Isso pode justificar a lacuna de miscibilidade entre sistemas baseados em Fe e Al, no qual possa existir um volume crítico, antes do colapso da rede, favorecendo a segregação de fase em detrimento da formação de uma única fase.

A metodologia DFT/ondas-planas utilizadas na descrição estrutural, eletrônica, e de topologia local desses sistemas se mostrou eficaz. Além dos resultados de parâmetros de rede diminuírem, conforme a concentração de Al aumentava, ter sido observado nos resultados reportados na literatura científica, nosso modelo também corroborou os dados

termodinâmicos e eletrônicos. Como apresentado, o menor *stress* químico, e consequentemente, diminuição do volume da célula se deve tanto ao menor raio de Shanon do Al^{3+} , quanto à força da ligação $\text{Al} - (\text{O}|\text{OH})$ dos sistemas substituídos. Outro parâmetro de ordem possível de ser verificado com relação ao aumento da concentração de Al nas estruturas, foram os auto-valores de Bloch-Kohn-Sham. Isso é, a densidade de estados e o *band gap* das estruturas substituídas manteve-se inalterada. Justificado pelo aparecimento de estados dos orbitais Al-*p* somente em níveis de energias mais elevados, esquematicamente apresentado na **Figura 7.1**.

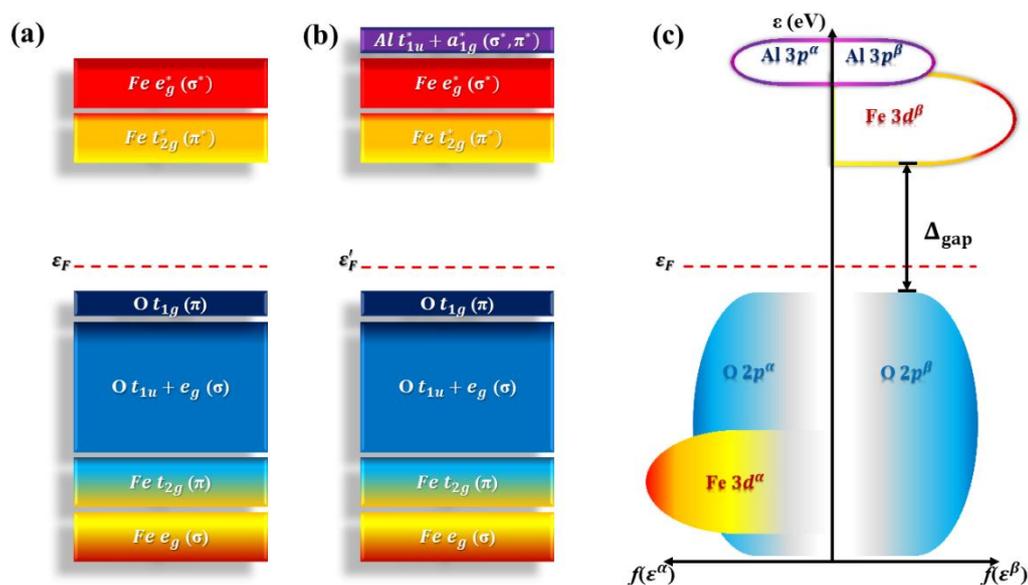


Figura 7.1 – Esquema da distribuição de orbitais, comparado à densidade de estados para os sistemas puros e substituídos.

Quanto à reatividade dessas superfícies, investigamos a adsorção de água sob as superfícies de todos os sistemas, **Figura 7.2**, para, posteriormente, investigarmos a adsorção de espécies de As(V). O mecanismo dissociativo para a adsorção da água mostrou-se favorável, mostrando ser termodinamicamente mais favorecido do que o mecanismo molecular, em que, um dos prótons está adsorvido no oxigênio da superfície ($\text{O}_{\text{surf.}}$), enquanto a espécie de hidroxila se coordena ao átomo metálico exposto ($\text{M}_{\text{surf.}}$). Cálculos das cargas de Löwdin foram realizados para ambas as espécies adsorvidas, sugerindo que a adsorção dessas espécies na superfície provoca um ligeiro aumento positivo da carga de Löwdin nos átomos de $\text{M}_{\text{surf.}}$ vizinho, indicando um aumento na acidez de Lewis. O **Dia** e a **Goe** são os sistemas com menor energia de adsorção de água demonstrando a sua pouca reatividade química.

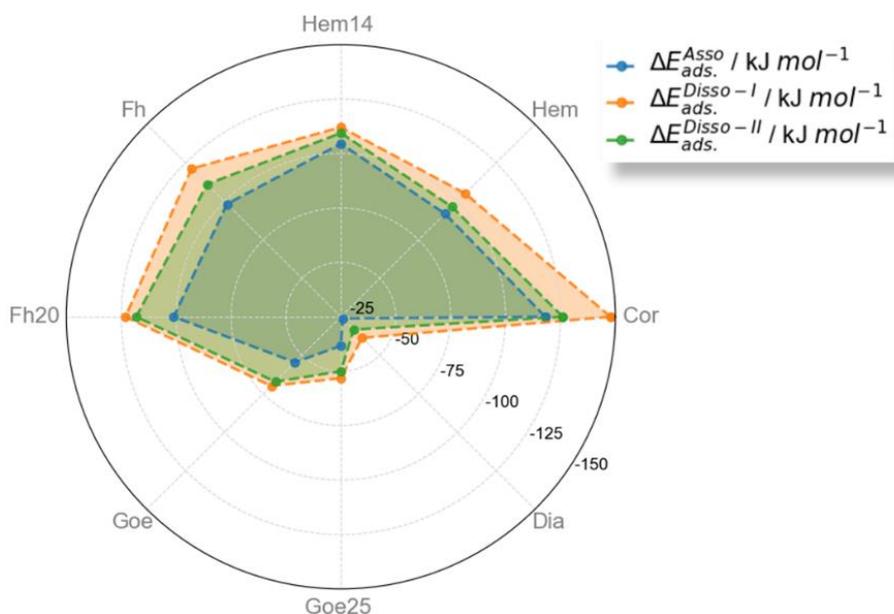


Figura 7.2 – Energia de adsorção de H_2O para as superfícies, *via* mecanismos molecular e dissociativos.

Como os estados de borda (orbitais da superfície – **Figura 7.3**) dos sistemas substituídos não mudaram significativamente dos sistemas puros, as contrapartes híbridas se mostraram mais reativas que a parte onde o Al estava localizado, quando comparado a região sem presença de Al, com exceção da **Goe**.

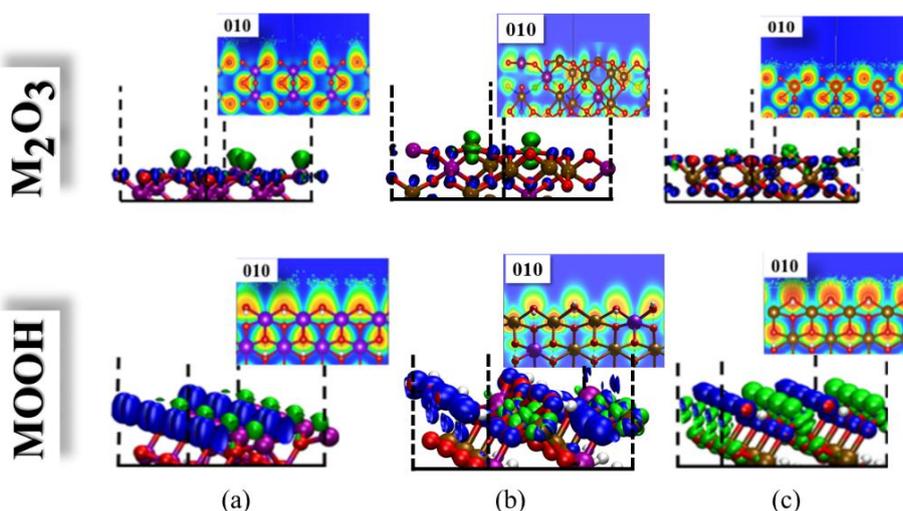


Figura 7.3 – Superfícies dos sistemas MOOH e M_2O_3 ($\text{M} = \text{Fe|Al}$). Em (a) temos os sistemas puros em Al - **Cor** (superior) e **Dia** (inferior), em (b) os sistemas substituídos - **AlHem** (superior) e **AlGoe** (inferior), e em (c) os sistemas puros em Fe - **Hem** (superior) e **Goe** (inferior). Estão presentes os mapas **ELF** ao longo do plano (010), e os estados de borda sobre o topo da banda de valência (**azul**) e do fundo da banda de condução (**verde**)

na simetria de transição direta $\Gamma \rightarrow \Gamma$. Código de cores: Fe – Ocre, Al – lilás, O – vermelho, e H – branco.

Quando comparamos aos sistemas puros, com exceção do conjunto {**Goe**, **Goe25**, **Dia**}, a adsorção de H₂O ocorre preferencialmente no sentido dos sistemas baseados em Fe, passando pelos sistemas com Al inserido, e chegando aos sistemas baseados em Al. Isso é justificado pelo maior potencial eletrostático local (melhor eletrófilo) do Al em relação do Fe. No caso do conjunto {**Goe**, **Goe25**, **Dia**} tem-se um efeito contrário, justificado pela coordenação dos sítios M_{surf.} estarem estabilizados, apesar desse número de coordenação da superfície ser menor que o número de coordenação do mesmo sítio quando se encontra no interior do *bulk*.

Na adsorção de espécies de As(V), os resultados indicaram que a configuração bidentada-binuclear (²C) liga-se preferencialmente às superfícies com energias de adsorção estimadas da ordem de 80 – 150 kJ mol⁻¹. Como apresentado, os sítios de M_{surf.} atuam como ácidos de Lewis, e uma vez que o Al apresenta caráter mais ácido que o Fe, a adsorção de oxânions, como o As(V), ocorre de forma mais favorável. Diferentemente da adsorção de água no **Dia** e **Goe**, a adsorção de As(V) nestes dois minerais é tão favorecido quanto nos outros minerais investigados.

Perspectivas

As perspectivas consequentes destes resultados consistem em se investigar a inserção de Al por meio da inclusão da correção do potencial químico. Na medida que algumas espécies em meio natural estão presentes em estado aquoso, torna-se importante verificar o efeito do potencial químico dessas espécies (incluindo o pH), na substituição isomórfica de ferro por alumínio.

A importância do Al na superfície para a adsorção de espécies de As(V) ficou evidente. Uma nova aproximação seria a inclusão de moléculas de água para permitir investigar como o As(V) se comporta em competição com a água por sítios preferenciais de adsorção. Neste aspecto, atenção especial deve ser dada para a **Goe/Dia**, pois a energia de adsorção de As(V) foi estimada ser bem maior que a energia de adsorção de água. Isso tem implicação na mobilidade desses íons no meio ambiente. Numa visão microscópica, moléculas de água devem ser dessorvidas da superfície para que a adsorção de As(V) ocorra. Os nossos dados apontam que este processo é favorecido para a **Goe** e **Dia**.

Referências

1. Brown GE, Henrich VE, Casey WH, et al (1999) Metal Oxide Surfaces and Their Interactions with Aqueous Solutions and Microbial Organisms. *Chem Rev* 99:77–174. <https://doi.org/10.1021/cr980011z>
2. Han L, Cai S, Gao M, et al (2019) Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH₃ by Using Novel Catalysts: State of the Art and Future Prospects. *Chem. Rev.* 119:10916–10976
3. Buthiyappan A, Abdul Aziz AR, Wan Daud WMA (2016) Recent advances and prospects of catalytic advanced oxidation process in treating textile effluents. *Rev Chem Eng* 32:1–47. <https://doi.org/10.1515/revce-2015-0034>
4. Kment S, Riboni F, Pausova S, et al (2017) Photoanodes based on TiO₂ and α -Fe₂O₃ for solar water splitting-superior role of 1D nanoarchitectures and of combined heterostructures. *Chem. Soc. Rev.* 46:3716–3769
5. Wang RB, Hellman A (2018) Initial water adsorption on hematite (α -Fe₂O₃) (0001): A DFT + U study. *J Chem Phys* 148:094705. <https://doi.org/10.1063/1.5020358>
6. Ovcharenko R, Voloshina E, Sauer J (2016) Water adsorption and O-defect formation on Fe₂O₃(0001) surfaces. *Phys Chem Chem Phys* 18:25560–25568. <https://doi.org/10.1039/c6cp05313k>
7. Souvi SMO, Badawi M, Paul J-F, et al (2013) A DFT study of the hematite surface state in the presence of H₂, H₂O and O₂. *Surf Sci* 610:7–15. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2012.12.012>
8. de Leeuw NH, Cooper TG (2007) Surface simulation studies of the hydration of white rust Fe(OH)₂, goethite α -FeO(OH) and hematite α -Fe₂O₃. *Geochim Cosmochim Acta* 71:1655–1673. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.01.002>
9. Schöttner L, Ovcharenko R, Nefedov A, et al (2019) Interaction of Water Molecules with the α -Fe₂O₃ (0001) Surface: A Combined Experimental and Computational Study. *J Phys Chem C* 123:8324–8335. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b08819>
10. Chambers SA, Yi SI (1999) Fe termination for α -Fe₂O₃(0001) as grown by oxygen-plasma-assisted molecular beam epitaxy. *Surf Sci* 439:L785–L791. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(99\)00766-9](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(99)00766-9)
11. Thevuthasan S, Kim YJ, Yi SI, et al (1999) Surface structure of MBE-grown α -Fe₂O₃(0001) by intermediate-energy X-ray photoelectron diffraction. *Surf Sci* 425:276–286. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(99\)00200-9](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(99)00200-9)
12. Shaikhutdinov SK, Weiss W (1999) Oxygen pressure dependence of the α -Fe₂O₃(0001) surface structure. *Surf Sci* 432:L627–L634. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(99\)00643-3](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(99)00643-3)

13. Wang X-G, Weiss W, Shaikhutdinov S, et al (1998) The Hematite (α -Fe₂O₃) (0001) Surface: Evidence for Domains of Distinct Chemistry. *Phys Rev Lett* 81:1038–1041. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.81.1038>
14. Trainor TP, Chaka AM, Eng PJ, et al (2004) Structure and reactivity of the hydrated hematite (0001) surface. *Surf Sci* 573:204–224. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2004.09.040>
15. Catalano JG (2011) Weak interfacial water ordering on isostructural hematite and corundum (001) surfaces. *Geochim Cosmochim Acta* 75:2062–2071. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.01.025>
16. Lützenkirchen J, Heberling F, Supljika F, et al (2015) Structure-charge relationship - The case of hematite (001). *Faraday Discuss* 180:55–79. <https://doi.org/10.1039/c4fd000260a>
17. Faivre D (2016) *Iron Oxides*. Wiley
18. Cornell RM, Schwertmann U (2003) *The Iron Oxides*. Wiley
19. Lee TH, Lee SA, Park H, et al (2020) Understanding the Enhancement of the Catalytic Properties of Goethite by Transition Metal Doping: Critical Role of O* Formation Energy Relative to OH* and OOH*. *ACS Appl Energy Mater* 3:1634–1643. <https://doi.org/10.1021/acsam.9b02140>
20. Zhang Y, Yang J, Du J, Xing B (2019) Goethite catalyzed Cr(VI) reduction by tartaric acid via surface adsorption. *Ecotoxicol Environ Saf* 171:594–599. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.01.024>
21. Boily J-F, Felmy AR (2008) On the protonation of oxo- and hydroxo-groups of the goethite (α -FeOOH) surface: A FTIR spectroscopic investigation of surface O–H stretching vibrations. *Geochim Cosmochim Acta* 72:3338–3357. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.04.022>
22. Ghose SK, Waychunas GA, Trainor TP, Eng PJ (2010) Hydrated goethite (α -FeOOH) (100) interface structure: Ordered water and surface functional groups. *Geochim Cosmochim Acta* 74:1943–1953. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.12.015>
23. Kubicki JD, Paul KW, Sparks DL (2008) Periodic density functional theory calculations of bulk and the (010) surface of goethite. *Geochem Trans* 9:4. <https://doi.org/10.1186/1467-4866-9-4>
24. Tunega D (2012) Theoretical Study of Properties of Goethite (α -FeOOH) at Ambient and High-Pressure Conditions. *J Phys Chem C* 116:6703–6713
25. Zhou L, Xiu F, Qiu M, et al (2017) The adsorption and dissociation of water molecule on goethite (010) surface: A DFT approach. *Appl Surf Sci* 392:760–767. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.09.038>
26. Garrison Sposito (2008) *The Chemistry of Soils*, Second Edi. New York

27. Gao HD, Wang ZH, Shao J (2019) Manufacture and characteristics of Al₂O₃ composite coating on steel substrate by SHS process. *Rare Met.* 38:704–712
28. Eng PJ (2000) Structure of the Hydrated α -Al₂O₃ (0001) Surface. *Science* (80-) 288:1029–1033. <https://doi.org/10.1126/science.288.5468.1029>
29. Hass KC, Schneider WF, Curioni A, Andreoni W (2000) First-Principles Molecular Dynamics Simulations of H₂O on α -Al₂O₃ (0001). *J Phys Chem B* 104:5527–5540. <https://doi.org/10.1021/jp000040p>
30. Thissen P, Grundmeier G, Wippermann S, Schmidt WG (2009) Water adsorption on the α -Al₂O₃ (0001) surface. *Phys Rev B - Condens Matter Mater Phys* 80:245403. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.245403>
31. Kirsch H, Wirth J, Tong Y, et al (2014) Experimental Characterization of Unimolecular Water Dissociative Adsorption on α -Alumina. *J Phys Chem C* 118:13623–13630. <https://doi.org/10.1021/jp502106t>
32. Heiden S, Yue Y, Kirsch H, et al (2018) Water Dissociative Adsorption on α -Al₂O₃ (11 $\bar{2}$ 0) Is Controlled by Surface Site Undercoordination, Density, and Topology. *J Phys Chem C* 122:6573–6584. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b10410>
33. Zhang N, Nguyen A V., Zhou C (2018) A review of the surface features and properties, surfactant adsorption and floatability of four key minerals of diasporic bauxite resources. *Adv. Colloid Interface Sci.* 254:56–75
34. Schwertmann U, Cornell RM (1992) Iron oxides in the laboratory. Preparation and characterization. *Angew Chemie* 104:1569–1569. <https://doi.org/10.1002/ange.19921041155>
35. Motta A, Gaigeot MP, Costa D (2012) Ab initio molecular dynamics study of the AlOOH boehmite/water interface: Role of steps in interfacial grotthus proton transfers. *J Phys Chem C* 116:12514–12524. <https://doi.org/10.1021/jp3000812>
36. Kosmulski M (2009) pH-dependent surface charging and points of zero charge. IV. Update and new approach. *J Colloid Interface Sci* 337:439–448. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.04.072>
37. Parks GA (1965) The Isoelectric Points of Solid Oxides, Solid Hydroxides, and Aqueous Hydroxo Complex Systems. *Chem Rev* 65:177–198. <https://doi.org/10.1021/cr60234a002>
38. Gualtieri AF, Venturelli P (1999) In situ study of the goethite-hematite phase transformation by real time synchrotron powder diffraction. *Am Mineral* 84:895–904. <https://doi.org/10.2138/am-1999-5-624>
39. Ewing FJ (1935) The Crystal Structure of Diaspore. *J Chem Phys* 3:203–207. <https://doi.org/10.1063/1.1749634>
40. Newnham RE, de Haan YM (1962) Refinement of the α Al₂O₃, Ti₂O₃, V₂O₃ and Cr₂O₃ structures. *Zeitschrift für Krist* 117:235–237.

- <https://doi.org/10.1524/zkri.1962.117.2-3.235>
41. Hiemstra T (2015) Formation, stability, and solubility of metal oxide nanoparticles: Surface entropy, enthalpy, and free energy of ferrihydrite. *Geochim Cosmochim Acta* 158:179–198. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.02.032>
 42. Langmuir D (1997) *Aqueous Environmental Geochemistry*, 1st ed. Pearson
 43. Pe GA (1972) Free Energies of Formation and Aqueous Solubilities of Aluminum Hydroxides and Oxide Hydroxides at 25°C. *Am Mineral* 57:1163–1189
 44. Pichtel J (2014) Solubility Product Constants at 25°C. In: *Waste Management Practices*. CRC Press, pp 631–634
 45. Pinney N, Kubicki JD, Middlemiss DS, et al (2009) Density functional theory study of ferrihydrite and related Fe-oxyhydroxides. *Chem Mater* 21:5727–5742. <https://doi.org/10.1021/cm9023875>
 46. Peryea FJ (1988) Relative Solubility of Corundum, Gibbsite, Boehmite, and Diaspore at Standard State Conditions. *Clays Clay Miner* 36:391–396. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1988.0360502>
 47. Majzlan J, Navrotsky A, Casey WH (2000) Surface enthalpy of boehmite. *Clays Clay Miner* 48:699–707. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2000.0480611>
 48. Mchale JM, Auroux A, Perrotta AJ, Navrotsky A (2010) Surface Energies and Thermodynamic Phase Stability in Nanocrystalline Aluminas. *Science* (80-) 277:788–791. <https://doi.org/10.1126/science.277.5327.788>
 49. Schwertmann U (1991) Solubility and dissolution of iron oxides. *Plant Soil* 130:1–25. <https://doi.org/10.1007/BF00011851>
 50. Parkinson GS (2016) Iron oxide surfaces. *Surf. Sci. Rep.* 71:272–365
 51. Campos EA, Stockler Pinto DVB, Oliveira JIS de, et al (2015) Synthesis, Characterization and Applications of Iron Oxide Nanoparticles - a Short Review. *J Aerosp Technol Manag* 7:267–276. <https://doi.org/10.5028/jatm.v7i3.471>
 52. Friedl J, Schwertmann U (1996) Aluminium influence on iron oxides: XVIII. The effect of Al substitution and crystal size on magnetic hyperfine fields of natural goethites. *Clay Miner* 31:455–464. <https://doi.org/10.1180/claymin.1996.031.4.02>
 53. Fitzpatrick RW, Schwertmann U (1982) Al-substituted goethite—An indicator of pedogenic and other weathering environments in South Africa. *Geoderma* 27:335–347. [https://doi.org/10.1016/0016-7061\(82\)90022-2](https://doi.org/10.1016/0016-7061(82)90022-2)
 54. Schwertmann U (2010) Goethite and Hematite Formation in the Presence of Clay Minerals and Gibbsite at 25°C. *Soil Sci Soc Am J* 52:288. <https://doi.org/10.2136/sssaj1988.03615995005200010052x>

55. Violante A (1993) Formation Mechanism of Aluminum Hydroxide Polymorphs. *Clays Clay Miner* 41:590–597. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1993.0410509>
56. Lu P, Zhu C (2011) Arsenic Eh–pH diagrams at 25°C and 1 bar. *Environ Earth Sci* 62:1673–1683. <https://doi.org/10.1007/s12665-010-0652-x>
57. Mamindy-Pajany Y, Hurel C, Marmier N, Roméo M (2011) Arsenic (V) adsorption from aqueous solution onto goethite, hematite, magnetite and zero-valent iron: Effects of pH, concentration and reversibility. *Desalination* 281:93–99. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.07.046>
58. Müller K, Ciminelli VST, Dantas MSS, Willscher S (2010) A comparative study of As(III) and As(V) in aqueous solutions and adsorbed on iron oxy-hydroxides by Raman spectroscopy. *Water Res* 44:5660–5672. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.05.053>
59. Paikaray S (2015) Arsenic Geochemistry of Acid Mine Drainage. *Mine Water Environ* 34:181–196. <https://doi.org/10.1007/s10230-014-0286-4>
60. Wang S, Mulligan CN (2006) Natural attenuation processes for remediation of arsenic contaminated soils and groundwater. *J. Hazard. Mater.* 138:459–470
61. Mähler J, Persson I, Herbert RB (2013) Hydration of arsenic oxyacid species. *Dalt Trans* 42:1364–1377. <https://doi.org/10.1039/C2DT31906C>
62. Kesler SE (1989) Eh-pH diagrams for geochemistry. *Geochim Cosmochim Acta* 53:763. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(89\)90020-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(89)90020-3)
63. In A, Water G (2003) *Arsenic in Ground Water*. Springer US, Boston, MA
64. Cullen WR, Reimer KJ (1989) Arsenic speciation in the environment. *Chem Rev* 89:713–764. <https://doi.org/10.1021/cr00094a002>
65. Ahmad SA, Khan MH, Haque M (2018) Arsenic contamination in groundwater in Bangladesh: implications and challenges for healthcare policy. *Risk Manag Healthc Policy* Volume 11:251–261. <https://doi.org/10.2147/RMHP.S153188>
66. Cheng H, Hu Y, Luo J, et al (2009) Geochemical processes controlling fate and transport of arsenic in acid mine drainage (AMD) and natural systems. *J Hazard Mater* 165:13–26. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.070>
67. Freitas ETF, Montoro LA, Gasparon M, Ciminelli VST (2015) Natural attenuation of arsenic in the environment by immobilization in nanostructured hematite. *Chemosphere* 138:340–347. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.05.101>
68. Freitas ETF, Stroppa DG, Montoro LA, et al (2016) Arsenic entrapment by nanocrystals of Al-magnetite: The role of Al in crystal growth and As retention. *Chemosphere* 158:91–99. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.05.044>
69. Sakurai JJ, Napolitano J (2017) *Modern Quantum Mechanics*. Cambridge University Press

70. Drude P (1900) Zur Elektronentheorie der Metalle. *Ann Phys* 306:566–613. <https://doi.org/10.1002/andp.19003060312>
71. Sommerfeld A, Bethe H (1933) Elektronentheorie der Metalle. In: *Aufbau Der Zusammenhängenden Materie*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp 333–622
72. Slater JC (1934) The Electronic Structure of Metals. *Rev Mod Phys* 6:209–280. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.6.209>
73. Kittel C (1986) *Introduction to Solid State Physics*
74. Eyert V (2012) *Brillouin-Zone Integration*. Springer, Berlin, Heidelberg, pp 325–370
75. Hendrik J. Monkhorst (1976) Special points fro Brillouin-zone integretions. *Phys Rev B* 13:5188–5192. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>
76. Chadi DJ, Cohen ML (1973) Special points in the brillouin zone. *Phys Rev B* 8:5747–5753. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.8.5747>
77. Baldereschi A (1973) Mean-Value Point in the Brillouin Zone. *Phys Rev B* 7:5212–5215. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.7.5212>
78. Thomas LH (1927) The calculation of atomic fields. *Math Proc Cambridge Philos Soc* 23:542–548. <https://doi.org/10.1017/S0305004100011683>
79. Dirac PAM (1930) Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom. *Math Proc Cambridge Philos Soc* 26:376–385. <https://doi.org/10.1017/S0305004100016108>
80. Parr R, Yang W (1994) *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*
81. Sholl DS, Steckel JA (2009) *Density Functional Theory*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA
82. Kaxiras E (2003) *Atomic and electronic structure of solids*
83. Hohenberg P, Kohn W (1964) Inhomogeneous Electron Gas. *Phys Rev* 136:B864–B871. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>
84. Kohn W, Sham LJ (1965) Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys Rev* 140:A1133–A1138. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>
85. Levy M (1979) Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem. *Proc Natl Acad Sci* 76:6062–6065. <https://doi.org/10.1073/pnas.76.12.6062>
86. Martin RM, Reining L, Ceperley DM (2016) *Interacting Electrons*. Cambridge University Press, Cambridge

87. Dovesi R, Civalieri B, Roetti C, et al (2005) Ab Initio Quantum Simulation in Solid State Chemistry. pp 1–125
88. Ashcroft VN, Wigner N (1978) Solid State Physics
89. Kittel C (1986) Introduction to Solid State Physics
90. Bloch F (1929) Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern. Zeitschrift für Phys 52:555–600. <https://doi.org/10.1007/BF01339455>
91. Born M, von Kármán T (1912) On fluctuations in spatial grids. Phys ZEITSCHRIFT 13:297–309
92. Janak JF (1978) Proof that $\partial E/\partial n_i = \epsilon$ in density-functional theory. Phys Rev B 18:7165–7168. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.18.7165>
93. Kaxiras E (2003) Atomic and Electronic Structure of Solids. Cambridge University Press
94. Monkhorst HJ (1976) Special points for Brillouin-zone integrations. Phys Rev B 13:5188–5192. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>
95. Chadi DJ, Cohen ML (1973) Special Points in the Brillouin Zone. Phys Rev B 8:5747–5753. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.8.5747>
96. Evarestov RA, Smirnov VP (1983) Special points of the Brillouin zone and their use in the solid state theory. Phys status solidi 119:9–40. <https://doi.org/10.1002/pssb.2221190102>
97. Car R (2016) Fixing Jacob's ladder. Nat Chem 8:820–821. <https://doi.org/10.1038/nchem.2605>
98. Perdew JP (2001) Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy. In: AIP Conference Proceedings. AIP, pp 1–20
99. Ceperley DM, Alder BJ (1980) Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. Phys Rev Lett 45:566–569. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.45.566>
100. Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M (1996) Generalized Gradient Approximation Made Simple. Phys Rev Lett 77:3865–3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
101. Tran F, Doumont J, Kalantari L, et al (2019) Semilocal exchange-correlation potentials for solid-state calculations: Current status and future directions. J Appl Phys 126:110902. <https://doi.org/10.1063/1.5118863>
102. Zhang Y, Kitchaev DA, Yang J, et al (2018) Efficient first-principles prediction of solid stability: Towards chemical accuracy. npj Comput Mater 4:9. <https://doi.org/10.1038/s41524-018-0065-z>
103. Borlido P, Aull T, Huran AW, et al (2019) Large-Scale Benchmark of Exchange–Correlation Functionals for the Determination of Electronic Band Gaps of Solids.

- J Chem Theory Comput 15:5069–5079. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.9b00322>
104. Verma P, Truhlar DG (2020) Status and Challenges of Density Functional Theory. *Trends Chem* 2:302–318. <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2020.02.005>
 105. Tao J, Perdew JP, Staroverov VN, Scuseria GE (2003) Climbing the Density Functional Ladder: Nonempirical Meta-Generalized Gradient Approximation Designed for Molecules and Solids. *Phys Rev Lett* 91:146401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.146401>
 106. Becke AD (1993) A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories. *J Chem Phys* 98:1372–1377. <https://doi.org/10.1063/1.464304>
 107. Adamo C, Barone V (1999) Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *J Chem Phys* 110:6158–6170. <https://doi.org/10.1063/1.478522>
 108. Mott SN (1978) Metal–insulator transitions. *Phys Today* 31:42–47. <https://doi.org/10.1063/1.2994815>
 109. Imada M, Fujimori A, Tokura Y (1998) Metal-insulator transitions. *Rev Mod Phys* 70:1039–1263. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.70.1039>
 110. Hubbard J (1963) Electron correlations in narrow energy bands. *Proc R Soc London Ser A Math Phys Sci* 276:238–257. <https://doi.org/10.1098/rspa.1963.0204>
 111. Hubbard J (1964) Electron correlations in narrow energy bands. II. The degenerate band case. *Proc R Soc London Ser A Math Phys Sci* 277:237–259. <https://doi.org/10.1098/rspa.1964.0019>
 112. Hubbard J (1964) Electron correlations in narrow energy bands III. An improved solution. *Proc R Soc London Ser A Math Phys Sci* 281:401–419. <https://doi.org/10.1098/rspa.1964.0190>
 113. Oyamada T, Hongo K, Kawazoe Y, Yasuhara H (2006) The influence of correlation on the interpretation of Hund’s multiplicity rule: A quantum Monte Carlo study. *J Chem Phys* 125:014101. <https://doi.org/10.1063/1.2209692>
 114. Yin ZP, Haule K, Kotliar G (2011) Kinetic frustration and the nature of the magnetic and paramagnetic states in iron pnictides and iron chalcogenides. *Nat Mater* 10:932–935. <https://doi.org/10.1038/nmat3120>
 115. Capone M (2018) Orbital-selective metals. *Nat Mater* 17:855–856. <https://doi.org/10.1038/s41563-018-0173-7>
 116. Khajetoorians AA, Valentyuk M, Steinbrecher M, et al (2015) Tuning emergent magnetism in a Hund’s impurity. *Nat Nanotechnol* 10:958–964. <https://doi.org/10.1038/nnano.2015.193>
 117. Kostin A, Sprau PO, Kreisel A, et al (2018) Imaging orbital-selective quasiparticles in the Hund’s metal state of FeSe. *Nat Mater* 17:869–874.

- <https://doi.org/10.1038/s41563-018-0151-0>
118. Hirjibehedin CF (2015) Magnetic atoms: The makings of a Hund's metal. *Nat. Nanotechnol.* 10:914–915
 119. Hund F (1925) Zur Deutung verwickelter Spektren, insbesondere der Elemente Scandium bis Nickel. *Zeitschrift für Phys* 33:345–371. <https://doi.org/10.1007/BF01328319>
 120. Phillips P (2006) Mottness. *Ann Phys (N Y)* 321:1634–1650. <https://doi.org/10.1016/j.aop.2006.04.003>
 121. Kanamori J (1959) Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals. *J Phys Chem Solids* 10:87–98. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(59\)90061-7](https://doi.org/10.1016/0022-3697(59)90061-7)
 122. Pavarini E, Koch E, Anders F, Jarrell M (2012) *Correlated Electrons: From Models to Materials*
 123. Pavarini E, Koch E, Scalettar R, Martin R (2017) *The Physics of Correlated Insulators, Metals, and Superconductors*
 124. Dudarev S, Botton G (1998) Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study. *Phys Rev B - Condens Matter Mater Phys* 57:1505–1509. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.1505>
 125. Liechtenstein AI, Anisimov VI, Zaanen J (1995) Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators. *Phys Rev B* 52:R5467–R5470. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.R5467>
 126. Anderson PW (1972) More Is Different. *Science (80-)* 177:393–396. <https://doi.org/10.1126/science.177.4047.393>
 127. Himmetoglu B, Floris A, De Gironcoli S, Cococcioni M (2014) Hubbard-corrected DFT energy functionals: The LDA+U description of correlated systems. *Int J Quantum Chem* 114:14–49. <https://doi.org/10.1002/qua.24521>
 128. Cococcioni M, De Gironcoli S (2005) Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA+U method. *Phys Rev B - Condens Matter Mater Phys* 71:035105. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.035105>
 129. Leiria Campo Jr V, Cococcioni M (2010) Extended DFT + U + V method with on-site and inter-site electronic interactions. *J Phys Condens Matter* 22:055602. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/5/055602>
 130. Himmetoglu B, Floris A, de Gironcoli S, Cococcioni M (2014) Hubbard-corrected DFT energy functionals: The LDA+U description of correlated systems. *Int J Quantum Chem* 114:14–49. <https://doi.org/10.1002/qua.24521>
 131. Kaduk B, Kowalczyk T, Van Voorhis T (2012) Constrained density functional theory. *Chem. Rev.* 112:321–370

132. Sun J, Ruzsinszky A, Perdew JP (2015) Strongly Constrained and Appropriately Normed Semilocal Density Functional. *Phys Rev Lett* 115:036402. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.115.036402>
133. Melander M, Jónsson EÖ, Mortensen JJ, et al (2016) Implementation of Constrained DFT for Computing Charge Transfer Rates within the Projector Augmented Wave Method. *J Chem Theory Comput* 12:5367–5378. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.6b00815>
134. Aryasetiawan F, Imada M, Georges A, et al (2004) Frequency-dependent local interactions and low-energy effective models from electronic structure calculations. *Phys Rev B - Condens Matter Mater Phys* 70:1–8. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.195104>
135. Schlipf M, Lambert H, Zibouche N, Giustino F (2018) SternheimerGW: a program for calculating GW quasiparticle band structures and spectral functions without unoccupied states. arXiv
136. Timrov I, Marzari N, Cococcioni M (2018) Hubbard parameters from density-functional perturbation theory. *Phys Rev B* 98:085127. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.085127>
137. Vaugier L, Jiang H, Biermann S (2012) Hubbard U and Hund exchange J in transition metal oxides: Screening versus localization trends from constrained random phase approximation. *Phys Rev B - Condens Matter Mater Phys* 86:165105. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.165105>
138. May KJ, Kolpak AM (2020) Improved description of perovskite oxide crystal structure and electronic properties using self-consistent Hubbard U corrections from ACBN0. *Phys Rev B* 101:165117. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.165117>
139. Georges A, Medici L de', Mravlje J (2013) Strong Correlations from Hund's Coupling. *Annu Rev Condens Matter Phys* 4:137–178. <https://doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-020911-125045>
140. Şaşıoğlu E, Friedrich C, Blügel S (2011) Effective Coulomb interaction in transition metals from constrained random-phase approximation. *Phys Rev B* 83:121101. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.121101>
141. Huang X, Ramadugu SK, Mason SE (2016) Surface-Specific DFT + U Approach Applied to α -Fe₂O₃(0001). *J Phys Chem C* 120:4919–4930. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b12144>
142. Consiglio A, Tian Z (2016) Importance of the Hubbard correction on the thermal conductivity calculation of strongly correlated materials: a case study of ZnO. *Sci Rep* 6:36875. <https://doi.org/10.1038/srep36875>
143. Goh ES, Mah JW, Yoon TL (2017) Effects of Hubbard term correction on the structural parameters and electronic properties of wurtzite ZnO. *Comput Mater Sci* 138:111–116. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2017.06.032>

144. Linscott EB, Cole DJ, Payne MC, O'Regan DD (2018) Role of spin in the calculation of Hubbard U and Hund's J parameters from first principles. *Phys Rev B* 98:235157. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.235157>
145. Himmetoglu B, Wentzcovitch RM, Cococcioni M (2011) First-principles study of electronic and structural properties of CuO. *Phys Rev B - Condens Matter Mater Phys* 84:115108. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.115108>
146. Giannozzi P, Baroni S, Bonini N, et al (2009) QUANTUM ESPRESSO: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J Phys Condens Matter* 21:395502. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>
147. Giannozzi P, Baseggio O, Bonfà P, et al (2020) Quantum ESPRESSO toward the exascale. *J Chem Phys* 152:154105. <https://doi.org/10.1063/5.0005082>
148. Zhang Y, Yang W (1998) Comment on "Generalized Gradient Approximation Made Simple." *Phys Rev Lett* 80:890–890. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.890>
149. Perdew JP, Ruzsinszky A, Csonka GI, et al (2007) Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.136406>
150. Amrute AP, Łodziana Z, Schreyer H, et al (2020) Response to Comment on "High-surface-area corundum by mechanochemically induced phase transformation of boehmite." *Science* (80-) 368:eabb0948. <https://doi.org/10.1126/science.abb0948>
151. Pinney N, Kubicki JD, Middlemiss DS, et al (2009) Density Functional Theory Study of Ferrihydrite and Related Fe-Oxyhydroxides. *Chem Mater* 21:5727–5742. <https://doi.org/10.1021/cm9023875>
152. Delattre S, Balan E, Lazzeri M, et al (2012) Experimental and theoretical study of the vibrational properties of diaspore (α -AlOOH). *Phys Chem Miner* 39:93–102. <https://doi.org/10.1007/s00269-011-0464-x>
153. Vanderbilt D (1990) Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys Rev B* 41:7892–7895. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.7892>
154. Sun W, Ceder G (2013) Efficient creation and convergence of surface slabs. *Surf Sci* 617:53–59. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2013.05.016>
155. Sun W, Ceder G (2018) A topological screening heuristic for low-energy, high-index surfaces. *Surf Sci* 669:50–56. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2017.11.007>
156. Ahmed AA, Leinweber P, Kühn O, et al (2019) Infrared spectroscopic characterization of phosphate binding at the goethite–water interface. *Phys Chem Chem Phys* 4421–4434. <https://doi.org/10.1039/c8cp07168c>
157. Ahmed AA, Leinweber P, Kühn O, et al (2019) Infrared spectroscopic

- characterization of phosphate binding at the goethite–water interface. *Phys Chem Chem Phys* 4421–4434. <https://doi.org/10.1039/c8cp07168c>
158. Rustad JR, Wasserman E, Felmy AR (1999) Molecular modeling of the surface charging of hematite. II. Optimal proton distribution and simulation of surface charge versus pH relationships. *Surf Sci* 424:28–35. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(99\)00009-6](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(99)00009-6)
 159. Bandaru S, Scivetti I, Yam C-Y, Teobaldi G (2019) The role of isotropic and anisotropic Hubbard corrections for the magnetic ordering and absolute band alignment of hematite α -Fe₂O₃(0001) surfaces. *Prog Nat Sci Mater Int* 29:349–355. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2019.05.010>
 160. Liu P, Kendelewicz T, Brown GE, et al (1998) Reaction of water vapor with α -Al₂O₃(0001) and α -Fe₂O₃(0001) surfaces: synchrotron X-ray photoemission studies and thermodynamic calculations. *Surf Sci* 417:53–65. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(98\)00661-X](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(98)00661-X)
 161. Soares AL, Dos Santos EC, Morales-García Á, et al (2016) The Stability and Structural, Electronic and Topological Properties of Covellite (001) Surfaces. *ChemistrySelect* 1:2730–2741. <https://doi.org/10.1002/slct.201600422>
 162. Makov G, Payne MC (1995) Periodic boundary conditions in ab initio calculations. *Phys Rev B* 51:4014–4022. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.4014>
 163. Otani M, Sugino O (2006) First-principles calculations of charged surfaces and interfaces: A plane-wave nonrepeated slab approach. *Phys Rev B* 73:115407. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.115407>
 164. Halldin Stenlid J, Johansson AJ, Brinck T (2019) The local electron attachment energy and the electrostatic potential as descriptors of surface–adsorbate interactions. *Phys Chem Chem Phys* 21:17001–17009. <https://doi.org/10.1039/C9CP03099A>
 165. Rakovan J, Becker U, Hochella MF (1999) Aspects of goethite surface microtopography, structure, chemistry, and reactivity. *Am Mineral* 84:884–894. <https://doi.org/10.2138/am-1999-5-623>
 166. Wirth J, Saalfrank P (2012) The Chemistry of Water on α -Alumina: Kinetics and Nuclear Quantum Effects from First Principles. *J Phys Chem C* 116:26829–26840. <https://doi.org/10.1021/jp310234h>
 167. Trolard F, Tardy Y (1989) A model of Fe³⁺-kaolinite, Al³⁺-goethite, Al³⁺-hematite equilibria in laterites. *Clay Miner* 24:1–21. <https://doi.org/10.1180/claymin.1989.024.1.01>
 168. Koretsky CM, Sverjensky DA, Sahai N (1998) A model of surface site types on oxide and silicate minerals based on crystal chemistry: Implications for site types and densities, multi-site adsorption, surface infrared spectroscopy, and dissolution kinetics. *Am J Sci* 298:349–438. <https://doi.org/10.2475/ajs.298.5.349>

169. Friedrich A, Wilson DJ, Haussühl E, et al (2007) High-pressure properties of diaspore, $\text{AlO}(\text{OH})$. *Phys Chem Miner* 34:145–157. <https://doi.org/10.1007/s00269-006-0135-5>
170. Martin GJ, Cutting RS, Vaughan DJ, Warren MC (2009) Bulk and key surface structures of hematite, magnetite, and goethite: A density functional theory study. *Am Mineral* 94:1341–1350. <https://doi.org/10.2138/am.2009.3029>
171. Catti M, Valerio G, Dovesi R (1995) Theoretical study of electronic, magnetic, and structural properties of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematite). *Phys Rev B* 51:7441–7450. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.7441>
172. Zhang W-J, Huo C-F, Feng G, et al (2010) Dehydration of goethite to hematite from molecular dynamics simulation. *J Mol Struct THEOCHEM* 950:20–26. <https://doi.org/10.1016/j.theochem.2010.03.013>
173. Rustad JR, Felmy AR, Hay BP (1996) Molecular statics calculations for iron oxide and oxyhydroxide minerals: Toward a flexible model of the reactive mineral-water interface. *Geochim Cosmochim Acta* 60:1553–1562. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(96\)00046-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(96)00046-4)
174. Ao L, Yuan YG, Tian Y, et al (2015) Electronic and magnetic properties of C-doped $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ by DFT calculations. *Comput Mater Sci* 110:368–374. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2015.08.021>
175. Montanari B, Civalleri B, Zicovich-Wilson CM, Dovesi R (2006) Influence of the exchange-correlation functional in all-electron calculations of the vibrational frequencies of corundum ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). *Int J Quantum Chem* 106:1703–1714. <https://doi.org/10.1002/qua.20938>
176. Fuente SA, Belelli PG, Castellani NJ, Avena M (2013) LDA + U and GGA + U studies of Al-rich and bulk goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$). *Mater Chem Phys* 137:1012–1020. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.11.017>
177. Demichelis R, Noël Y, Ugliengo P, et al (2011) Physico-Chemical Features of Aluminum Hydroxides As Modeled with the Hybrid B3LYP Functional and Localized Basis Functions. *J Phys Chem C* 115:13107–13134. <https://doi.org/10.1021/jp200523x>
178. Demichelis R, Noel Y, Civalleri B, et al (2007) The vibrational spectrum of $\alpha\text{-AlOOH}$ diaspore: An ab initio study with the CRYSTAL code. *J Phys Chem B* 111:9337–9346. <https://doi.org/10.1021/jp072501d>
179. Lanatà N, Strand HUR, Giovannetti G, et al (2013) Orbital selectivity in Hund's metals: The iron chalcogenides. *Phys Rev B* 87:045122. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.045122>
180. Ter-Oganessian N V, Guda AA, Sakhnenko VP (2017) Linear magnetoelectric effect in goethite, $\alpha\text{-FeOOH}$. *Sci Rep* 7:. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-16772-w>
181. Logemann R, Rudenko AN, Katsnelson MI, Kirilyuk A (2017) Exchange

- interactions in transition metal oxides: the role of oxygen spin polarization. *J Phys Condens Matter* 29:335801. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa7b00>
182. Padilha ACM, Soares M, Leite ER, Fazzio A (2019) Theoretical and Experimental Investigation of 2D Hematite. *J Phys Chem C* 123:16359–16365. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b01046>
 183. Ducher M, Blanchard M, Vantelon D, et al (2016) Probing the local environment of substitutional Al³⁺ in goethite using X-ray absorption spectroscopy and first-principles calculations. *Phys Chem Miner* 43:217–227. <https://doi.org/10.1007/s00269-015-0788-z>
 184. Opel M (2012) Spintronic oxides grown by laser-MBE. *J Phys D Appl Phys* 45:033001. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/45/3/033001>
 185. Thissen P, Grundmeier G, Wippermann S, Schmidt WG (2009) Water adsorption on the alpha-Al₂O₃(0001) surface. *Phys Rev B* 80:245403. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.245403>
 186. Rollmann G, Rohrbach A, Entel P, Hafner J (2004) First-principles calculation of the structure and magnetic phases of hematite. *Phys Rev B - Condens Matter Mater Phys* 69:1–12. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.165107>
 187. Chernyshova I V., Ponnurangam S, Somasundaran P (2010) On the origin of an unusual dependence of (bio)chemical reactivity of ferric hydroxides on nanoparticle size. *Phys Chem Chem Phys* 12:14045–14056. <https://doi.org/10.1039/c0cp00168f>
 188. Matar SF, Campet G, Subramanian MA (2011) Electronic properties of oxides: Chemical and theoretical approaches. *Prog Solid State Chem* 39:70–95. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2011.04.002>
 189. Pozun ZD, Henkelman G (2011) Hybrid density functional theory band structure engineering in hematite. *J Chem Phys* 134:1–9. <https://doi.org/10.1063/1.3598947>
 190. Huda MN, Walsh A, Yan Y, et al (2010) Electronic, structural, and magnetic effects of 3d transition metals in hematite. *J Appl Phys* 107:123712. <https://doi.org/10.1063/1.3432736>
 191. Peintinger MF, Kratz MJ, Bredow T (2014) Quantum-chemical study of stable, meta-stable and high-pressure alumina polymorphs and aluminum hydroxides. *J Mater Chem A* 2:13143–13158. <https://doi.org/10.1039/C4TA02663B>
 192. Filatova EO, Konashuk AS (2015) Interpretation of the Changing the Band Gap of Al₂O₃ Depending on Its Crystalline Form: Connection with Different Local Symmetries. *J Phys Chem C* 119:20755–20761. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b06843>
 193. Coey JMD, Barry A, Brotto J, et al (1995) Spin flop in goethite. *J Phys Condens Matter* 7:759–768. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/7/4/006>

194. Hill a H, Jiao F, Bruce PG, et al (2008) Neutron Diffraction Study of Mesoporous and Bulk Hematite, α -Fe₂O₃. *Chem Mater* 20:4891–4899. <https://doi.org/10.1021/cm800009s>
195. Brok E, Frandsen C, Lefmann K, et al (2017) Spin orientation in solid solution hematite-ilmenite. *Am Mineral* 102:1234–1243. <https://doi.org/10.2138/am-2017-5792CCBY>
196. Zepeda-Alarcon E, Nakotte H, Gualtieri AF, et al (2014) Magnetic and nuclear structure of goethite (α -FeOOH): a neutron diffraction study. *J Appl Crystallogr* 47:1983–1991. <https://doi.org/10.1107/S1600576714022651>
197. Search H, Journals C, Contact A, Iopscience M (1968) The magnetic structure and hyperfine field of. 179:
198. Olivier J, Poirier R (1981) Electronic structure of Al₂O₃ from electron energy loss spectroscopy. *Surf Sci* 105:347–356. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(81\)90167-9](https://doi.org/10.1016/0039-6028(81)90167-9)
199. Santos RCR, Longhinotti E, Freire VN, et al (2015) Elucidating the high-k insulator α -Al₂O₃ direct/indirect energy band gap type through density functional theory computations. *Chem Phys Lett* 637:172–176. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2015.08.004>
200. Meng Y, Liu XW, Huo CF, et al (2014) When Density Functional Approximations Meet Iron Oxides Supporting Information. 77:13017
201. Matta CF, Boyd RJ (2007) *The Quantum Theory of Atoms in Molecules*. Wiley
202. Bader RFW (1991) A quantum theory of molecular structure and its applications. *Chem Rev* 91:893–928. <https://doi.org/10.1021/cr00005a013>
203. Meng Y, Liu X-W, Huo C-F, et al (2016) When Density Functional Approximations Meet Iron Oxides. *J Chem Theory Comput* 12:5132–5144. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.6b00640>
204. Mori-Sánchez P, Martín Pendás A, Luaña V (2002) A classification of covalent, ionic, and metallic solids based on the electron density. *J Am Chem Soc* 124:14721–14723. <https://doi.org/10.1021/ja027708t>
205. Fajans K (1923) Struktur und Deformation der Elektronenhüllen in ihrer Bedeutung für die chemischen und optischen Eigenschaften anorganischer Verbindungen. *Naturwissenschaften* 11:165–172. <https://doi.org/10.1007/BF01552365>
206. Fajans K, Joos G (1924) Molrefraktion von Ionen und Molekülen im Lichte der Atomstruktur. *Zeitschrift für Phys* 23:1–46. <https://doi.org/10.1007/BF01327574>
207. Fajans K (2014) XXIII. Die Eigenschaften salzartiger Verbindungen und Atombau. II. *Zeitschrift für Krist - Cryst Mater* 66:18–48. <https://doi.org/10.1524/zkri.1928.66.1.321>

208. Shannon RD (1976) Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides of Shannon & Prewitt [Acta. Acta Cryst 32:751–767
209. Macchi P, Proserpio DM, Sironi A (1998) Experimental electron density in a transition metal dimer: Metal-metal and metal-ligand bonds. *J Am Chem Soc* 120:13429–13435. <https://doi.org/10.1021/ja982903m>
210. Lepetit C, Fau P, Fajerweg K, et al (2017) Topological analysis of the metal-metal bond: A tutorial review. *Coord Chem Rev* 345:150–181. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.04.009>
211. Bergermayer W, Schweiger H, Wimmer E (2004) Ab initio thermodynamics of oxide surfaces: O₂ on Fe₂O₃ (0001). *Phys Rev B* 69:195409. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.195409>
212. Nguyen MT, Seriani N, Gebauer R (2013) Water adsorption and dissociation on α -Fe₂O₃(0001): PBE+U calculations. *J Chem Phys* 138:194709. <https://doi.org/10.1063/1.4804999>
213. Deer WA, Howie RA, Zussman J (2013) *An Introduction to the Rock-Forming Minerals*. Mineralogical Society of Great Britain and Ireland
214. de Leeuw NH, Cooper TG (2007) Surface simulation studies of the hydration of white rust Fe(OH)₂, goethite α -FeO(OH) and hematite α -Fe₂O₃. *Geochim Cosmochim Acta* 71:1655–1673. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.01.002>
215. Sun W, Kitchaev DA, Kramer D, Ceder G (2019) Non-equilibrium crystallization pathways of manganese oxides in aqueous solution. *Nat Commun* 10:. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-08494-6>
216. Tasker PW (1979) The stability of ionic crystal surfaces. *J Phys C Solid State Phys* 12:4977–4984. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/12/22/036>
217. Tasker PW (1979) The surface energies, surface tensions and surface structure of the alkali halide crystals. *Philos Mag A* 39:119–136. <https://doi.org/10.1080/01418617908236887>
218. Navrotsky A, Mazeina L, Majzlan J (2008) Size-Driven Structural and Thermodynamic Complexity in Iron Oxides. *Science* (80-) 319:1635–1638. <https://doi.org/10.1126/science.1148614>
219. Mazeina L, Navrotsky A (2007) Enthalpy of water adsorption and surface enthalpy of goethite (α -FeOOH) and hematite (α -Fe₂O₃). *Chem Mater* 19:825–833. <https://doi.org/10.1021/cm0623817>
220. Mchale JM, Auroux A, Perrotta AJ, Navrotsky A (2010) Surface Energies and Thermodynamic Phase Stability in Nanocrystalline Aluminas. *Science* (80-) 277:788–791. <https://doi.org/10.1126/science.277.5327.788>
221. Hinuma Y, Gake T, Oba F (2019) Band alignment at surfaces and heterointerfaces of Al₂O₃, Ga₂O₃, In₂O₃, and related group-III oxide

- polymorphs: A first-principles study. *Phys Rev Mater* 3:40–44.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.3.084605>
222. Wang B, Hou H, Luo Y, et al (2011) Density functional/all-electron basis set slab model calculations of the adsorption/dissociation mechanisms of water on α -Al₂O₃ (0001) surface. *J Phys Chem C* 115:13399–13411.
<https://doi.org/10.1021/jp203579s>
223. Mansouri M (2018) Effects of vacancy-defected, dopant and the adsorption of water upon Mn₂O₃ and Mn₃O₄ (001) surfaces: A first-principles study. *Acta Phys Pol A* 133:1178–1185. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.133.1178>
224. Zhou X, Hensen EJM, Van Santen RA, Li C (2014) DFT simulations of water adsorption and activation on low-index α -Ga₂O₃ surfaces. *Chem - A Eur J* 20:6915–6926. <https://doi.org/10.1002/chem.201400006>
225. Löwdin P (1950) On the Non-Orthogonality Problem Connected with the Use of Atomic Wave Functions in the Theory of Molecules and Crystals. *J Chem Phys* 18:365–375. <https://doi.org/10.1063/1.1747632>
226. Violante A, Ricciardella M, Del Gaudio S, Pigna M (2006) Coprecipitation of Arsenate with Metal Oxides: Nature, Mineralogy, and Reactivity of Aluminum Precipitates. *Environ Sci Technol* 40:4961–4967.
<https://doi.org/10.1021/es052321m>
227. Wang H, Cao S, Kang F, et al (2014) Effects of Al substitution on the microstructure and adsorption performance of α -FeOOH. *J Alloys Compd* 606:117–123. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.03.185>
228. Tufo AE, dos Santos Afonso M, Sileo EE (2016) Arsenic adsorption onto aluminium-substituted goethite. *Environ Chem* 13:838.
<https://doi.org/10.1071/EN15154>
229. Silva J, Mello JWV, Gasparon M, et al (2010) The role of Al-Goethites on arsenate mobility. *Water Res* 44:5684–5692.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.06.056>
230. Adra A, Morin G, Ona-Nguema G, Brest J (2015) Arsenate and arsenite adsorption onto Al-containing ferrihydrites. Implications for arsenic immobilization after neutralization of acid mine drainage. *Appl Geochemistry* 64:2–9. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.09.015>
231. Costa D, Sharkas K, Islam MM, Marcus P (2009) Ab initio study of the chemical states of water on Cr₂O₃(0 0 0 1): From the isolated molecule to saturation coverage. *Surf Sci* 603:2484–2493. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2009.05.037>
232. Heiden S, Usvyat D, Saalfrank P (2019) Theoretical Surface Science Beyond Gradient-Corrected Density Functional Theory: Water at α -Al₂O₃(0001) as a Case Study. *J Phys Chem C* 123:6675–6684.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b00407>
233. Zhou X, Hensen EJM, van Santen RA, Li C (2014) DFT Simulations of Water

- Adsorption and Activation on Low-Index α -Ga₂O₃ Surfaces. *Chem - A Eur J* 20:6915–6926. <https://doi.org/10.1002/chem.201400006>
234. Clarke JB, Hastie JW, Kihlborg LHE, et al (1994) Definitions of terms relating to phase transitions of the solid state (IUPAC Recommendations 1994). *Pure Appl Chem* 66:577–594. <https://doi.org/10.1351/pac199466030577>
235. Baroni S, Giannozzi P, Isaev E (2010) Density-Functional Perturbation Theory for Quasi-Harmonic Calculations. *Rev Mineral Geochemistry* 71:39–57. <https://doi.org/10.2138/rmg.2010.71.3>
236. Rigobello ES, Dantas ADB, Di Bernardo L, Vieira EM (2011) Influence of the apparent molecular size of aquatic humic substances on colour removal by coagulation and filtration. *Environ Technol* 32:1767–1777. <https://doi.org/10.1080/09593330.2011.555423>
237. Majzlan J, Navrotsky A (2003) Thermodynamics of the goethite-diaspore solid solution. *Eur J Mineral* 15:495–501. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2003/0015-0495>
238. Majzlan J, Navrotsky A, Evans BJ (2002) Thermodynamics and crystal chemistry of the hematite-corundum solid solution and the FeAlO₃ phase. *Phys Chem Miner* 29:515–526. <https://doi.org/10.1007/s00269-002-0261-7>
239. Davies PK, Navrotsky A (1983) Quantitative correlations of deviations from ideality in binary and pseudobinary solid solutions. *J Solid State Chem* 46:1–22. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(83\)90122-6](https://doi.org/10.1016/0022-4596(83)90122-6)
240. da Costa GM, de Grave E (2016) Coprecipitation of Aluminum Goethite and Amorphous Al-Hydroxy-Sulfate Using Urea and Characterization of the Thermal Decomposition Products. *Clays Clay Miner* 64:283–298. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2016.0640304>
241. Wells MA, Fitzpatrick RW, Gilkes RJ (2006) Thermal and mineral properties of Al-, Cr-, Mn-, Ni- and Ti-substituted goethite. *Clays Clay Miner* 54:176–194. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2006.0540204>
242. Schulze DG, Schwertmann U (1987) The influence of aluminium on iron oxides: XIII. Properties of goethites synthesised in 0–3 M KOH at 25°C. *Clay Miner* 22:83–92. <https://doi.org/10.1180/claymin.1987.022.1.07>
243. Sánchez-España J, Yusta I, Gray J, Burgos WD (2016) Geochemistry of dissolved aluminum at low pH: Extent and significance of Al-Fe(III) coprecipitation below pH 4.0. *Geochim Cosmochim Acta* 175:128–149. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.10.035>
244. Schwertmann U (2000) The Effect of Al on Fe Oxides. XIX. Formation of Al-Substituted Hematite from Ferrihydrite at 25°C and pH 4 To 7. *Clays Clay Miner* 48:159–172. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2000.0480202>
245. Schulze DG, Schwertmann U (1984) The influence of aluminium on iron oxides: X. properties of Al-substituted goethites. *Clay Miner* 19:521–539.

- <https://doi.org/10.1180/claymin.1984.019.4.02>
246. Ruan HD, Frost RL, Kloprogge JT (2001) Comparison of Raman spectra in characterizing gibbsite, bayerite, diaspore and boehmite. *J Raman Spectrosc* 32:745–750. <https://doi.org/10.1002/jrs.736>
 247. Ruan HD, Frost RL, Kloprogge JT, Duong L (2002) Infrared spectroscopy of goethite dehydroxylation: III. FT-IR microscopy of in situ study of the thermal transformation of goethite to hematite. *Spectrochim Acta - Part A Mol Biomol Spectrosc* 58:967–981. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(01\)00574-1](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(01)00574-1)
 248. Blanch AJ, Quinton JS, Lenehan CE, Pring A (2008) The crystal chemistry of Al-bearing goethites: an infrared spectroscopic study. *Mineral Mag* 72:1043–1056. <https://doi.org/10.1180/minmag.2008.072.5.1043>
 249. Li W, Liang X, An P, et al (2016) Mechanisms on the morphology variation of hematite crystals by Al substitution: The modification of Fe and O reticular densities. *Sci Rep* 6:35960. <https://doi.org/10.1038/srep35960>
 250. Masina CJ, Neethling JH, Olivier EJ, et al (2015) Structural and magnetic properties of ferrihydrite nanoparticles. *RSC Adv* 5:39643–39650. <https://doi.org/10.1039/C5RA06936J>
 251. Hsu L-C, Tzou Y-M, Ho M-S, et al (2020) Preferential phosphate sorption and Al substitution on goethite. *Environ Sci Nano* 7:3497–3508. <https://doi.org/10.1039/C9EN01435G>
 252. de Oliveira C, Salahub DR, de Abreu HA, Duarte HA (2014) Native Defects in α -Mo 2 C: Insights from First-Principles Calculations. *J Phys Chem C* 118:25517–25524. <https://doi.org/10.1021/jp507947b>
 253. Johnstone AH (2007) *CRC Handbook of Chemistry and Physics-69th Edition* Editor in Chief R. C. Weast, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, 1988, pp. 2400. ISBN 0-8493-0369-5. *J Chem Technol Biotechnol* 50:294–295. <https://doi.org/10.1002/jctb.280500215>
 254. Chase MW (1998) NIST-JANAF Thermochemical Tables. *J Phys Chem Ref Data Monogr* 9:1. <https://doi.org/10.18434/T42S31>
 255. Blanchard M, Balan E, Giura P, et al (2014) Infrared spectroscopic properties of goethite: anharmonic broadening, long-range electrostatic effects and Al substitution. *Phys Chem Miner* 41:289–302. <https://doi.org/10.1007/s00269-013-0648-7>
 256. Zoppi A, Lofrumento C, Castellucci EM, Sciau P (2008) Al-for-Fe substitution in hematite: the effect of low Al concentrations in the Raman spectrum of Fe₂O₃. *J Raman Spectrosc* 39:40–46. <https://doi.org/10.1002/jrs.1811>
 257. Sun W, Dacek ST, Ong SP, et al (2016) The thermodynamic scale of inorganic crystalline metastability. *Sci Adv* 2:e1600225. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1600225>

258. Gopal ESR (1966) *Specific Heats at Low Temperatures*. Springer US, Boston, MA
259. Jiang Z, Liu Q, Colombo C, et al (2013) Quantification of Al-goethite from diffuse reflectance spectroscopy and magnetic methods. *Geophys J Int* 196:131–144. <https://doi.org/10.1093/gji/ggt377>
260. Drits VA, Sakharov BA, Manceau A (1993) Structure of Ferroxhite as Determined by Simulation of X-Ray Diffraction Curves. *Clay Miner* 28:209–222. <https://doi.org/10.1180/claymin.1993.028.2.03>
261. Michel FM, Ehm L, Antao SM (2007) The Structure of Ferrihydrite, a Nanocrystalline Material. *Science* (80-) 316:1726–1729
262. Manceau A (2009) Evaluation of the structural model for ferrihydrite derived from real-space modelling of high-energy X-ray diffraction data. *Clay Miner* 44:19–34. <https://doi.org/10.1180/claymin.2009.044.1.19>
263. Rancourt DG, Meunier J-F (2008) Constraints on structural models of ferrihydrite as a nanocrystalline material. *Am Mineral* 93:1412–1417. <https://doi.org/10.2138/am.2008.2782>
264. Michel FM, Barron V, Torrent J, et al (2010) Ordered ferrimagnetic form of ferrihydrite reveals links among structure, composition, and magnetism. *Proc Natl Acad Sci* 107:2787–2792. <https://doi.org/10.1073/pnas.0910170107>
265. Parise JB, Xia B, Simonson JW, et al (2019) Structural Chemistry of Akdalaite, $\text{Al}_{10}\text{O}_{14}(\text{OH})_2$, the Isostructural Aluminum Analogue of Ferrihydrite. *Crystals* 9:246. <https://doi.org/10.3390/cryst9050246>
266. Demichelis R, Noel Y, Zicovich-Wilson CM, et al (2008) Ab-initio quantum mechanical study of akdalaite ($5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$): structure and vibrational spectrum. *J Phys Conf Ser* 117:012013. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/117/1/012013>
267. Cavé L, Al T, Loomer D, et al (2006) A STEM/EELS method for mapping iron valence ratios in oxide minerals. *Micron* 37:301–309. <https://doi.org/10.1016/j.micron.2005.10.006>
268. Chen S-Y, Gloter A, Zobelli A, et al (2009) Electron energy loss spectroscopy and ab initio investigation of iron oxide nanomaterials grown by a hydrothermal process. *Phys Rev B* 79:104103. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.104103>
269. Charlet L, Manceau A (2018) Structure, Formation, And Reactivity of Hydrrous Oxide Particles: Insights from X-Ray Absorption Spectroscopy. In: *Environmental Particles*. CRC Press, pp 117–164
270. Peak D, Regier T (2012) Direct Observation of Tetrahedrally Coordinated Fe(III) in Ferrihydrite. *Environ Sci Technol* 46:3163–3168. <https://doi.org/10.1021/es203816x>
271. Peak D, Regier TZ (2012) Response to Comment on “Direct Observation of

- Tetrahedrally Coordinated Fe(III) in Ferrihydrite.” *Environ Sci Technol* 46:6885–6887. <https://doi.org/10.1021/es302143n>
272. Guyodo Y, Banerjee SK, Penn RL, et al (2006) Magnetic properties of synthetic six-line ferrihydrite nanoparticles. *Phys Earth Planet Inter* 154:222–233. <https://doi.org/10.1016/j.pepi.2005.05.009>
273. Manceau A (2019) Comment on “roles of Hydration and Magnetism on the Structure of Ferrihydrite from First Principles.” *ACS Earth Sp. Chem.* 3:1576–1580
274. Sassi M, Rosso KM (2019) Roles of Hydration and Magnetism on the Structure of Ferrihydrite from First Principles. *ACS Earth Sp Chem* 3:70–78. <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.8b00138>
275. Jambor JL, Dutrizac JE (1998) Occurrence and Constitution of Natural and Synthetic Ferrihydrite, a Widespread Iron Oxyhydroxide. *Chem Rev* 98:2549–2586. <https://doi.org/10.1021/cr970105t>
276. Pankhurst QA, Pollard RJ (1992) Structural and magnetic properties of ferrihydrite. *Clays Clay Miner* 40:268–272. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1992.0400303>
277. Berquó TS, Erbs JJ, Lindquist A, et al (2009) Effects of magnetic interactions in antiferromagnetic ferrihydrite particles. *J Phys Condens Matter* 21:176005. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/17/176005>
278. Herbilion AJ, Nahon D (1987) *Iron in Soils and Clay Minerals*. Springer Netherlands, Dordrecht
279. Manceau A (2019) Comment on “Roles of Hydration and Magnetism on the Structure of Ferrihydrite from First Principles.” *ACS Earth Sp Chem* 3:1576–1580. <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.9b00018>
280. Michel FM, Barron V, Torrent J, et al (2010) Ordered ferrimagnetic form of ferrihydrite reveals links among structure, composition, and magnetism. *Proc Natl Acad Sci* 107:2787–2792. <https://doi.org/10.1073/pnas.0910170107>
281. Schwertmann U, Friedl J, Kyek A (2004) Formation and Properties of a Continuous Crystallinity Series of Synthetic Ferrihydrites (2- To 6-line) and their Relation to FeOOH Forms. *Clays Clay Miner* 52:221–226. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2004.0520208>
282. Dudarev S, Botton G (1998) Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study. *Phys Rev B - Condens Matter Mater Phys* 57:1505–1509. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.1505>
283. Anisimov VI, Zaanen J, Andersen OK (1991) Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I. *Phys Rev B* 44:943–954. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.943>
284. Anisimov VI, Poteryaev AI, Korotin MA, et al (1997) First-principles

- calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: dynamical mean-field theory. *J Phys Condens Matter* 9:7359–7367. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/9/35/010>
285. Hamann DR, Muller DA (2002) Absolute and Approximate Calculations of Electron-Energy-Loss Spectroscopy Edge Thresholds. *Phys Rev Lett* 89:1–4. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.89.126404>
286. Pickard CJ, Mauri F (2001) All-electron magnetic response with pseudopotentials: NMR chemical shifts. *Phys Rev B - Condens Matter Mater Phys* 63:2451011–2451013. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.245101>
287. Brouder C (1990) Angular dependence of X-ray absorption spectra. *J Phys Condens Matter* 2:701–738. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/2/3/018>
288. Norman D (1986) X-ray absorption spectroscopy (Exafs and xanes) at surfaces. *J. Phys. C Solid State Phys.* 19:3273–3311
289. Stöhr J (1992) *NEXAFS Spectroscopy*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg
290. Floris A, De Gironcoli S, Gross EKV, Cococcioni M (2011) Vibrational properties of MnO and NiO from DFT +U-based density functional perturbation theory. *Phys Rev B - Condens Matter Mater Phys* 84:161102. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.161102>
291. Wang X, Zhu M, Koopal LK, et al (2016) Effects of crystallite size on the structure and magnetism of ferrihydrite. *Environ Sci Nano* 3:190–202. <https://doi.org/10.1039/c5en00191a>
292. Dzade NY, de Leeuw NH (2018) Density functional theory characterization of the structures of H₃AsO₃ and H₃AsO₄ adsorption complexes on ferrihydrite. *Environ Sci Process Impacts* 20:977–987. <https://doi.org/10.1039/C7EM00608J>
293. Pinney N, Morgan D (2013) Thermodynamics of Al-substitution in Fe-oxyhydroxides. *Geochim Cosmochim Acta* 120:514–530. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.05.045>
294. Pierre-Louis AM, Hausner DB, Bhandari N, et al (2013) Adsorption of carbon dioxide on Al/Fe oxyhydroxide. *J Colloid Interface Sci* 400:1–10. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.01.047>
295. Bazilevskaya E, Archibald DD, Aryanpour M, et al (2011) Aluminum coprecipitates with Fe (hydr)oxides: Does isomorphous substitution of Al³⁺ for Fe³⁺ in goethite occur? *Geochim Cosmochim Acta* 75:4667–4683. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.05.041>
296. Tancogne-Dejean N, Eich FG, Rubio A (2020) Time-Dependent Magnons from First Principles. *J Chem Theory Comput* 16:1007–1017. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.9b01064>
297. Squillante L, F. Mello I, O. Gomes G, et al (2020) Unveiling the Physics of the

- Mutual Interactions in Paramagnets. *Sci Rep* 10:7981.
<https://doi.org/10.1038/s41598-020-64632-x>
298. Georges A, Medici L de', Mravlje J (2013) Strong Correlations from Hund's Coupling. *Annu Rev Condens Matter Phys* 4:137–178.
<https://doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-020911-125045>
 299. Hiemstra T (2018) Surface structure controlling nanoparticle behavior: Magnetism of ferrihydrite, magnetite, and maghemite. *Environ Sci Nano* 5:752–764. <https://doi.org/10.1039/c7en01060e>
 300. Cismasu AC, Michel FM, Stebbins JF, et al (2012) Properties of impurity-bearing ferrihydrite I. Effects of Al content and precipitation rate on the structure of 2-line ferrihydrite. *Geochim Cosmochim Acta* 92:275–291.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.06.010>
 301. Loewenstein W (1954) The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates. *Am Mineral* 39:92–96
 302. Jansen E, Kyek A, Schäfer W, Schwertmann U (2002) The structure of six-line ferrihydrite. *Appl Phys A Mater Sci Process* 74:s1004–s1006.
<https://doi.org/10.1007/s003390101175>
 303. Majzlan J, Navrotsky A, Schwertmann U (2004) Thermodynamics of iron oxides: Part III. Enthalpies of formation and stability of ferrihydrite ($\sim\text{Fe}(\text{OH})_3$), schwertmannite ($\sim\text{FeO}(\text{OH})_{3/4}(\text{SO}_4)_{1/8}$), and $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. *Geochim Cosmochim Acta* 68:1049–1059. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(03\)00371-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(03)00371-5)
 304. Chicot D, Mendoza J, Zaoui A, et al (2011) Mechanical properties of magnetite (Fe_3O_4), hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) and goethite ($\alpha\text{-FeO}\cdot\text{OH}$) by instrumented indentation and molecular dynamics analysis. *Mater Chem Phys* 129:862–870.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.05.056>
 305. Martín Pendás A, Costales A, Blanco MA, et al (2000) Local compressibilities in crystals. *Phys Rev B - Condens Matter Mater Phys* 62:13970–13978.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.13970>
 306. Guimarães WG, de Lima GF, Duarte HA (2021) Comparative DFT study of the oxy(hydr)oxides of iron and aluminum – structural, electronic and surface properties. *Surf Sci* 708:121821. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2021.121821>
 307. Togo A, Tanaka I (2015) First principles phonon calculations in materials science. *Scr Mater* 108:1–5. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.07.021>
 308. Dehouck E, McLennan SM, Sklute EC, Dyar MD (2017) Stability and fate of ferrihydrite during episodes of water/rock interactions on early Mars: An experimental approach. *J Geophys Res Planets* 122:358–382.
<https://doi.org/10.1002/2016JE005222>
 309. Massey MS, Lezama-Pacheco JS, Michel FM, Fendorf S (2014) Uranium incorporation into aluminum-substituted ferrihydrite during iron(ii)-induced transformation. *Environ Sci Process Impacts* 16:2137–2144.

- <https://doi.org/10.1039/c4em00148f>
310. Namayandeh A, Kabengi N (2019) Calorimetric study of the influence of aluminum substitution in ferrihydrite on sulfate adsorption and reversibility. *J Colloid Interface Sci* 540:20–29. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.01.001>
 311. Cismasu AC, Michel FM, Tcaciuc AP, et al (2011) Composition and structural aspects of naturally occurring ferrihydrite. *Comptes Rendus Geosci* 343:210–218. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2010.11.001>
 312. Adra A, Morin G, Ona-Nguema G, et al (2013) Arsenic Scavenging by Aluminum-Substituted Ferrihydrites in a Circumneutral pH River Impacted by Acid Mine Drainage. *Environ Sci Technol* 47:12784–12792. <https://doi.org/10.1021/es4020234>
 313. Ye C, Ariya PA, Fu F, et al (2021) Influence of Al(III) and Sb(V) on the transformation of ferrihydrite nanoparticles: Interaction among ferrihydrite, coprecipitated Al(III) and Sb(V). *J Hazard Mater* 408:124423. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124423>
 314. Ji M, Cai J, Ma Y, Qi L (2016) Controlled Growth of Ferrihydrite Branched Nanosheet Arrays and Their Transformation to Hematite Nanosheet Arrays for Photoelectrochemical Water Splitting (Supporting Information). *ACS Appl Mater Interfaces* 8:3651–3660. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b08116>
 315. Cismasu AC, Levard C, Michel FM, Brown GE (2013) Properties of impurity-bearing ferrihydrite II: Insights into the surface structure and composition of pure, Al- and Si-bearing ferrihydrite from Zn(II) sorption experiments and Zn K-edge X-ray absorption spectroscopy. *Geochim Cosmochim Acta* 119:46–60. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.05.040>
 316. Boily J-F, Song X (2020) Direct identification of reaction sites on ferrihydrite. *Commun Chem* 3:79. <https://doi.org/10.1038/s42004-020-0325-y>
 317. Johnston CP, Chrysochoou M (2016) Mechanisms of Chromate, Selenate, and Sulfate Adsorption on Al-Substituted Ferrihydrite: Implications for Ferrihydrite Surface Structure and Reactivity. *Environ Sci Technol* 50:3589–3596. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b05529>
 318. Jentsch TL, Penn RL (2006) Influence of aluminum doping on ferrihydrite nanoparticle reactivity. *J Phys Chem B* 110:11746–11750. <https://doi.org/10.1021/jp060957+>
 319. Gypser S, Hirsch F, Schleicher AM, Freese D (2018) Impact of crystalline and amorphous iron- and aluminum hydroxides on mechanisms of phosphate adsorption and desorption. *J Environ Sci* 70:175–189. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.12.001>
 320. Tersoff J, Hamann DR (1985) Theory of the scanning tunneling microscope. *Phys Rev B* 31:805–813. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.31.805>
 321. Mähler J, Persson I, Herbert RB (2013) Hydration of arsenic oxyacid species.

- Dalt Trans 42:1364–1377. <https://doi.org/10.1039/c2dt31906c>
322. Cassone G, Chillé D, Foti C, et al (2018) Stability of hydrolytic arsenic species in aqueous solutions: As₃₊ vs. As₅₊. *Phys Chem Chem Phys* 20:23272–23280. <https://doi.org/10.1039/c8cp04320e>
 323. Nordstrom DK, Majzlan J, Konigsberger E (2014) Thermodynamic Properties for Arsenic Minerals and Aqueous Species. *Rev Mineral Geochemistry* 79:217–255. <https://doi.org/10.2138/rmg.2014.79.4>
 324. Dixit S, Hering JG (2003) Comparison of Arsenic(V) and Arsenic(III) Sorption onto Iron Oxide Minerals: Implications for Arsenic Mobility. *Environ Sci Technol* 37:4182–4189. <https://doi.org/10.1021/es030309t>
 325. Park I, Tabelin CB, Jeon S, et al (2019) A review of recent strategies for acid mine drainage prevention and mine tailings recycling. *Chemosphere* 219:588–606. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.053>
 326. Xu X, Chen C, Wang P, et al (2017) Control of arsenic mobilization in paddy soils by manganese and iron oxides. *Environ Pollut* 231:37–47. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.07.084>
 327. Farrell J, Chaudhary BK (2013) Understanding arsenate reaction kinetics with ferric hydroxides. *Environ Sci Technol* 47:8342–8347. <https://doi.org/10.1021/es4013382>
 328. Xu T, Catalano JG (2016) Impacts of Surface Site Coordination on Arsenate Adsorption: Macroscopic Uptake and Binding Mechanisms on Aluminum Hydroxide Surfaces. *Langmuir* 32:13261–13269. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b03214>
 329. Bolanz RM, Wierzbicka-Wieczorek M, Čaplovičová M, et al (2013) Structural Incorporation of As⁵⁺ into Hematite. *Environ Sci Technol* 47:9140–9147. <https://doi.org/10.1021/es305182c>
 330. Das B (2019) Theoretical Study of Formation of Secondary Arsenic Minerals: Scorodite and Pharmacosiderite. *ACS Earth Sp Chem* 3:192–201. <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.8b00124>
 331. Catalano JG, Luo Y, Otemuyiwa B (2011) Effect of aqueous Fe(II) on arsenate sorption on goethite and hematite. *Environ Sci Technol* 45:8826–8833. <https://doi.org/10.1021/es202445w>
 332. Zhang D, Wang S, Gomez MA, et al (2019) The long-term stability of FeIII-AsV coprecipitates at pH 4 and 7: Mechanisms controlling the arsenic behavior. *J Hazard Mater* 374:276–286. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.04.054>
 333. Pierce ML, Moore CB (1982) Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide. *Water Res* 16:1247–1253. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(82\)90143-9](https://doi.org/10.1016/0043-1354(82)90143-9)
 334. Hristovski KD, Markovski J (2017) Engineering metal (hydr)oxide sorbents for

- removal of arsenate and similar weak-acid oxyanion contaminants: A critical review with emphasis on factors governing sorption processes. *Sci Total Environ* 598:258–271. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.108>
335. Sherman DM, Randall SR (2003) Surface complexation of arsenic(V) to iron(III) (hydr)oxides: structural mechanism from ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy. *Geochim Cosmochim Acta* 67:4223–4230. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(03\)00237-0](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(03)00237-0)
 336. Manceau A (1995) The mechanism of anion adsorption on iron oxides: Evidence for the bonding of arsenate tetrahedra on free Fe(O, OH)₆ edges. *Geochim Cosmochim Acta* 59:3647–3653. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00275-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00275-5)
 337. Zhang M, He G, Pan G (2014) Structure and stability of arsenate adsorbed on α -Al₂O₃ single-crystal surfaces investigated using grazing-incidence EXAFS measurement and DFT calculation. *Chem Geol* 389:104–109. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.10.002>
 338. Yan L, Chan T, Jing C (2020) Arsenic adsorption on hematite facets: spectroscopy and DFT study. *Environ Sci Nano* 7:3927–3939. <https://doi.org/10.1039/D0EN00812E>
 339. Watts H, Tribe L, Kubicki J (2014) Arsenic Adsorption onto Minerals: Connecting Experimental Observations with Density Functional Theory Calculations. *Minerals* 4:208–240. <https://doi.org/10.3390/min4020208>
 340. Gao X, Root RA, Farrell J, et al (2013) Effect of silicic acid on arsenate and arsenite retention mechanisms on 6-L ferrihydrite: A spectroscopic and batch adsorption approach. *Appl Geochemistry* 38:110–120. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.09.005>
 341. Jiang X, Peng C, Fu D, et al (2015) Removal of arsenate by ferrihydrite via surface complexation and surface precipitation. *Appl Surf Sci* 353:1087–1094. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.06.190>
 342. Pendás AM, Costales A, Luaña V (2002) Ions in Crystals: The Topology of the Electron Density in Ionic Materials. III. Geometry and Ionic Radii. *J Phys Chem B* 102:6937–6948. <https://doi.org/10.1021/jp980906f>
 343. Contreras-García J, Johnson ER, Keinan S, et al (2011) NCIPLLOT: A program for plotting noncovalent interaction regions. *J Chem Theory Comput* 7:625–632. <https://doi.org/10.1021/ct100641a>
 344. Ladeira ACQ, Ciminelli VST, Duarte HA, et al (2001) Mechanism of anion retention from EXAFS and density functional calculations: arsenic (V) adsorbed on gibbsite. *Geochim Cosmochim Acta* 65:1211–1217. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00581-0](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00581-0)
 345. Foster AL, Brown GE, Tingle TN, Parks GA (1998) Quantitative arsenic speciation in mine tailings using X-ray absorption spectroscopy. *Am Mineral* 83:553–568. <https://doi.org/10.2138/am-1998-5-616>

346. O'Reilly SE, Strawn DG, Sparks DL (2001) Residence Time Effects on Arsenate Adsorption/Desorption Mechanisms on Goethite. *Soil Sci Soc Am J* 65:67–77. <https://doi.org/10.2136/sssaj2001.65167x>
347. Sudhakar C, Anil Kumar A, Bhuiyan RG, et al (2018) Species-Specific Uptake of Arsenic on Confined Metastable 2-Line Ferrihydrite: A Combined Raman-X-Ray Photoelectron Spectroscopy Investigation of the Adsorption Mechanism. *ACS Sustain Chem Eng* 6:9990–10000. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b01217>
348. Arai Y, Elzinga EJ, Sparks DL (2001) X-ray Absorption Spectroscopic Investigation of Arsenite and Arsenate Adsorption at the Aluminum Oxide–Water Interface. *J Colloid Interface Sci* 235:80–88. <https://doi.org/10.1006/jcis.2000.7249>
349. Arai Y, Sparks DL (2002) RESIDENCE TIME EFFECTS ON ARSENATE SURFACE SPECIATION AT THE ALUMINUM OXIDE-WATER INTERFACE. *Soil Sci* 167:303–314. <https://doi.org/10.1097/00010694-200205000-00001>
350. Fujimori A, Tokura Y (1995) Spectroscopy of Mott Insulators and Correlated Metals. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg
351. de Groot F, Kotani A (2008) Core Level Spectroscopy of Solids. CRC Press
352. Kato Y, Shimizu K, Matsushita N, et al (2001) Quantification of aluminium coordinations in alumina and silica–alumina by Al K-edge XANES. *Phys Chem Chem Phys* 3:1925–1929. <https://doi.org/10.1039/b100610j>
353. Weigel C, Calas G, Cormier L, et al (2008) High-resolution Al L 2,3 -edge x-ray absorption near edge structure spectra of Al-containing crystals and glasses: coordination number and bonding information from edge components. *J Phys Condens Matter* 20:135219. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/13/135219>
354. Bokhoven JA van, Nabi T, Sambe H, et al (2001) Interpretation of the Al K- and L II/III -edges of aluminium oxides: differences between tetrahedral and octahedral Al explained by different local symmetries. *J Phys Condens Matter* 13:10247–10260. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/13/45/311>
355. Modrow H, Bucher S, Rehr JJ, Ankudinov AL (2003) Calculation and interpretation of (formula presented)-shell x-ray absorption near-edge structure of transition metal oxides. *Phys Rev B - Condens Matter Mater Phys* 67:035123. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.035123>
356. Jubb AM, Allen HC (2010) Vibrational Spectroscopic Characterization of Hematite, Maghemite, and Magnetite Thin Films Produced by Vapor Deposition. *ACS Appl Mater Interfaces* 2:2804–2812. <https://doi.org/10.1021/am1004943>
357. Schubert M, Tiwald TE, Herzinger CM (2000) Infrared dielectric anisotropy and phonon modes of sapphire. *Phys Rev B* 61:8187–8201. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.8187>

358. Porto SPS, Krishnan RS (1967) Raman Effect of Corundum. *J Chem Phys* 47:1009–1012. <https://doi.org/10.1063/1.1711980>
359. Freysoldt C, Grabowski B, Hickel T, et al (2014) First-principles calculations for point defects in solids. *Rev Mod Phys* 86:253–305. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.86.253>
360. Lyons JL, Van de Walle CG (2017) Computationally predicted energies and properties of defects in GaN. *npj Comput Mater* 3:12. <https://doi.org/10.1038/s41524-017-0014-2>
361. Pauling L (1929) THE PRINCIPLES DETERMINING THE STRUCTURE OF COMPLEX IONIC CRYSTALS. *J Am Chem Soc* 51:1010–1026. <https://doi.org/10.1021/ja01379a006>

Anexo I – Metodologia adotada para o cálculo de XANES

XANES, abreviação de *X-ray Absorption Near-Edge Structure*, é um subconjunto da espectroscopia de absorção de raios-X. A borda de absorção correspondente à liberação de um elétron central de um elemento exibirá várias características identificáveis que mudam dependendo do ambiente químico do elemento sendo sondado. O estudo e a modelagem das características dos recursos próximos à borda ajudam a responder perguntas sobre o estado de oxidação, coordenação e estado de *spin* do elemento testado. Será apresentada uma breve revisão da simulação de espectros de absorção de raios-X de borda K com Quantum ESPRESSO.

O XANES pode ser calculado dentro da DFT do estado fundamental. Normalmente, o *core hole* que é formado no nível $1s$ pode ser modelado por meio de um pseudopotencial modificado. Dependendo do sistema particular, existe uma variedade de aproximações para a descrição do furo central:

- **FCH:** *full core hole* - um elétron é removido do núcleo. Este método tende a produzir excitações no início e subestimar a altura do pico da borda principal.
- **HCH:** *half core hole* - meio elétron é removido do núcleo. Este método tende a superestimar a borda principal e subestimar os efeitos pós-borda ou próximos à borda.
- **XCH:** *excited-state core hole* - o núcleo é modelado da mesma forma que no FCH, mas o elétron no estado excitado é incluído de forma auto-consistente no cálculo. Isso tende a produzir resultados intermediários entre FCH e HCH.
- **NCH:** *no core hole* – mostra-se útil, uma vez que o impacto do *core hole* sobre o caráter dos estados excitados é mínimo.

A capacidade de qualquer um desses métodos para descrever bem o espectro do seu sistema deve ser validada consultando a literatura para cálculos anteriores, como feito na **Figura S1**.

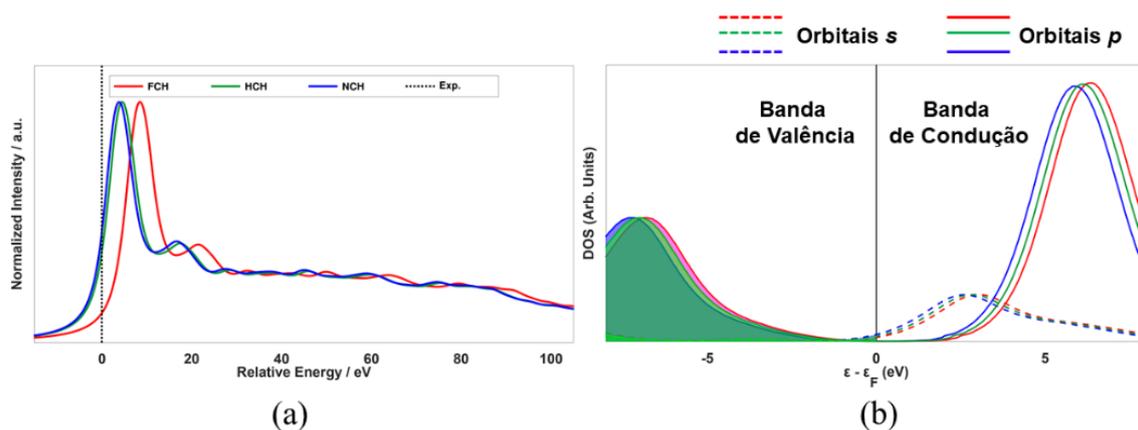


Figura S1 – (a) XANES da borda K do As na Mansfieldite ($\text{AlAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) empregando FCH (curvas em vermelho), HCH (curvas em verde) e NCH (curva em azul) com as respectivas (b) densidades de estado projetadas sobre os orbitais As- s e As- p .

Interpretação de XANES

Sensibilidade ao estado de oxidação

À medida que o estado de oxidação do sítio de absorção aumenta, a energia da borda de absorção aumenta correspondentemente. Essa observação pode ser explicada usando um modelo eletrostático, no qual os átomos com um estado de oxidação mais alto requerem raios-X mais energéticos para excitar seu elétron central porque o núcleo é menos blindado e carrega uma carga efetiva mais alta.[288, 289]

No entanto, uma interpretação alternativa das energias de borda é mais adequada. Essa interpretação trata os recursos de borda como ressonâncias contínuas.[289, 350, 351] Uma ressonância contínua refere-se a um processo de excitação de curta duração em que um elétron do núcleo é excitado em um estado de energia superior que geralmente está acima do contínuo. Um exemplo é o potencial bem criado pelos átomos de absorção e dispersão (entre os vizinhos mais próximos). À medida que a distância absorvedor-dispersor fica mais curta, a energia do estado contínuo aumenta com $1/r^2$. Uma vez que estados de oxidação mais altos implicam comprimentos de ligação mais curtos, as energias de borda aumentam à medida que aumentam os estados de oxidação.

Como afirmado acima, o XANES é sensível à oxidação. Além disso, a dispersão múltipla é particularmente importante na região XANES. Em princípio, pode-se argumentar que é possível determinar a estrutura tridimensional do átomo absorvente para seu ambiente a partir da análise das feições do XANES. A região de XANES é bastante

sensível a pequenas variações estruturais. Por exemplo, os sítios tetraédricos e octaédricos de Al na Akdalaíta, apresentados no **Cap. V**. Essa sensibilidade é intuitivamente, pelo menos em parte, devido ao fato de que as diferenças geométricas entre os locais alteram as múltiplas vias de espalhamento e, portanto, a estrutura detalhada na vizinhança imediata da borda de absorção.[352–354]

Transição de estado vinculado

Fracas estruturas de pré-borda, em geral, resultam de transições de estado vinculadas. As estruturas pré-borda anteriores às bordas K dos metais de transição do primeiro período [Ti-Zn] surgem da transição $1s$ para $3d$. [355] Essas estruturas pré-borda são observadas para cada metal de transição do primeiro período, desde que seu orbital $3d$ não esteja totalmente ocupado. Embora a transição $1s$ para $3d$ seja proibida pelas regras de seleção de dipolo, ela é observada devido à sobreposição dos orbitais $3d$ e $4p$ e também ao acoplamento quadrupolar, [250, 355] relaxando assim a regra de seleção.

À medida que a sobreposição de $3d$ para $4f$ se torna mais efetiva, a transição de $1s$ para $3d$ aumenta, o que significa que tal tendência pode ser utilizada como ferramenta para sondar as propriedades geométricas dos sítios de absorção. À medida que a transição de $1s$ para $3d$ aumenta, a geometria do sítio de absorção se distorce de uma geometria centrosimétrica. [250, 289]

Anexo II – Vibrações da rede cristalina

A ideia inicial em utilizar os modos vibracionais de uma estrutura cristalina neste trabalho, é para obtenção, por meio da termodinâmica estatística, das funções termodinâmicas vibracionais. Para isso, o cálculo da relação de dispersão de fônon é necessário.

Os modos vibracionais irredutíveis no centro da zona de Brillouin para **Hem - Cor** são representados pela equação (S1) e **Goe - Dia** pela equação (S2).

$$\Gamma_{\text{vib}} = 2A_{1g} + 2A_{1u} + 3A_{2g} + 2A_{2u} + 5E_g + 4E_u \quad (\text{S1})$$

$$\Gamma_{\text{vib}} = 4B_{1u} + 8B_{2u} + 8B_{3u} + 8B_{1g} + 4B_{2g} + 4B_{3g} + 4A_u + 8A_g \quad (\text{S2})$$

Os modos acústicos A_{1u} e A_{2u} são opticamente silenciosos, os modos simétricos são Raman ativos e os modos anti-simétricos são infravermelhos ativos. Entre estas, seis são vibrações ativas de infravermelho (modos $2A_{2u} + 4E_u$) e sete são vibrações ativas de Raman (modos $2A_{1g} + 5E_g$). Como a estrutura de cristal hexagonal de **Hem - Cor** apresenta um centro de inversão, nenhum modo é Raman e infravermelho ativo.

Existem então vinte modos ativos no IR ($3B_{1u} + 7B_{2u} + 7B_{3u}$), vinte e quatro modos ativos no Raman ($8B_{1g} + 4B_{2g} + 4B_{3g} + 8A_g$) e 4 modos são modos A_u opticamente silenciosos. As frequências mais baixas de simetria B_{1u} , B_{2u} e B_{3u} , correspondendo a traduções puras, são nulas. A estrutura é centrosimétrica de modo ativos IR (simetria u) e Raman (simetria g) são mutuamente exclusivos. A simetria do grupo espacial e os modos normais de **Hem - Cor** são distribuídos pelas espécies de simetria do grupo D_{3d} ($R\bar{3}c$) e **Goe - Dia** D_{2h} ($Panm - Pbnm$). Os dados da literatura são retirados de **Goe**,[248, 255] **Dia**,[246] **Hem**,[356] **Cor**,[175, 357, 358]

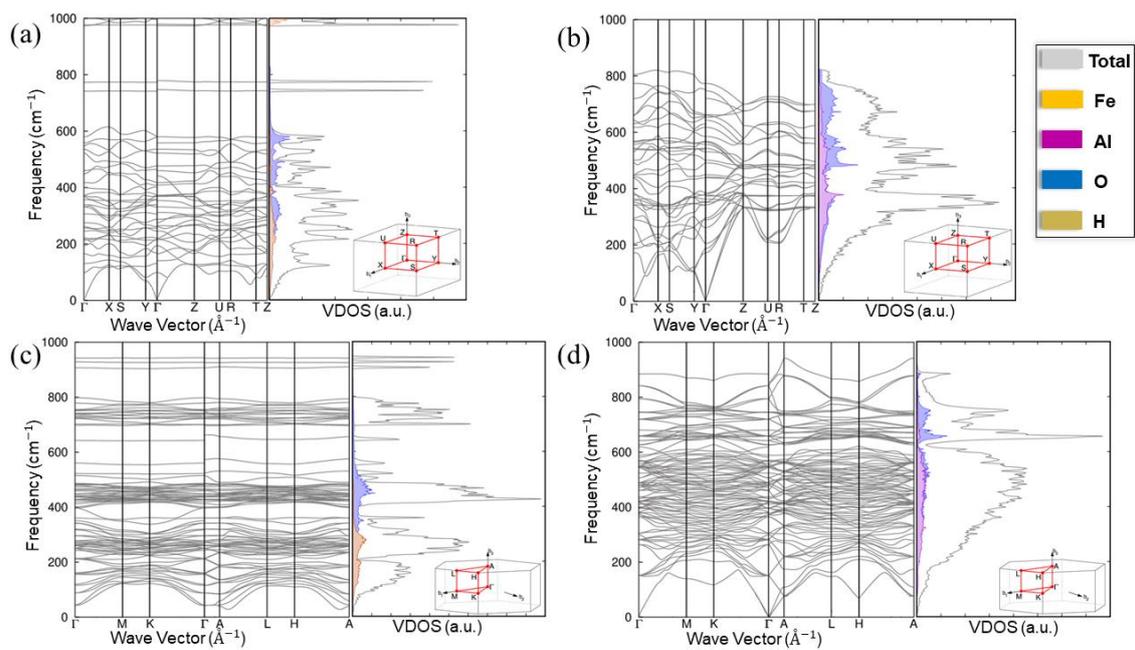


Figura S1 – Relação de dispersão de fônon em função do vetor de onda para cada sistema ($\omega(\mathbf{k})$) e a densidade de estados vibracionais total e parciais para as fórmulas unitárias até 1000 cm⁻¹. (a) **Goe** (b) **Dia** (c) **Hem** e (d) **Cor**.

Anexo III – Análise topológica e cálculos QTAIM para Fh e sistemas com Al inserido

Tabela S1 – Cargas de Bader para os átomos dos sistemas investigados e as respectivas bacias atômicas. Dentro dos parênteses está a ocupação do átomo na célula em V/V%.

Átomos	Sistemas							
	Bader ($ e $)				Bacia atômica (Å^3)			
	Fh	Fh10	Fh20	Akd	Fh	Fh10	Fh20	Akd
Fe_{Oh}	+1.75	+1.79	+1.79	-	7.98 (16.7%)	7.97 (14.1%)	8.00 (11.6%)	-
Fe_{Td}	+1.79	+1.79	+1.81	-	8.30 (5.8%)	8.46 (6.0%)	8.46 (6.1%)	-
Fe_{Oh}	+1.60	+1.72	+1.70	-	10.00 (7,0%)	9.96 (7.1%)	10.04 (7.2%)	-
Al_{Oh}	-	+2.92	+2.92	+2.92	-	0.35 (0.1%)	0.35 (0.2%)	0.35 (0.9%)
Al_{Td}	-	-	-	+2.93	-	-	-	0.35 (0.3%)
Al_{Oh}	-	-	-	+2.92	-	-	-	0.35 (0.3%)
O	-1.17	-1.25	-1.32	-1.93	12.15 (59.4%)	12.51 (62.2%)	12.72 (64.3%)	14.86 (86.2%)
O^H	-1.28	-1.36	-1.42	-1.72	12.55 (8.8%)	12.95 (9.2%)	13.15 (9.5%)	13.38 (11.1%)
H	+0.67	+0.66	+0.65	+0.67	1.63 (1.1%)	1.60 (1.1%)	1.63 (1.2%)	1.37 (1.1%)

Tabela S2 – Descritores BCPs: Densidade eletrônica no ponto crítico de ligação, $\rho(\mathbf{r}_c)$, e o respectivo laplaciano, $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$, energia cinética eletrônica por partícula, $G(\mathbf{r}_c)$, e densidade de energia potencial por partícula, $V(\mathbf{r}_c)$. Para os sistemas **Fh**, **Akd** e com impurezas.

Sistema	Ligação química	$\rho(\mathbf{r}_c) \times 10^{-2}$ ($ e \text{ \AA}^{-3}$)	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c) \times 10^{-1}$ ($ e \text{ \AA}^{-5}$)	$G(\mathbf{r}_c)$ ($\text{Ha \AA}^3 e ^{-1}$)	$V(\mathbf{r}_c)$ ($\text{Ha \AA}^3 e ^{-1}$)
Fh00	Fe _{Td↑} -O	9.59	5.06	0.74	-0.30
	Fe _{Oh↑} -O	5.40	2.06	0.43	-0.08
	Fe _{Oh↓} -O	7.76	3.61	0.61	-0.15
	Fe _{Oh↓} -OH	7.18	3.23	0.55	0.11
	HO··H	1.99	0.43	0.11	0.23
Fh10	Fe _{Td↑} -O	9.57	5.06	0.74	-0.30
	Fe _{Oh↑} -O	5.79	2.30	0.46	-0.08
	Fe _{Oh↓} -O	7.60	3.50	0.60	-0.06
	Fe _{Oh↓} -OH	7.17	3.22	0.55	0.09
	Al-O	0.81	1.96	0.38	-0.39
	Al-OH	0.89	1.28	0.34	-0.27
	HO··H	2.20	0.46	0.12	0.18
Fh20	Fe _{Td↑} -O	9.38	4.90	0.73	-0.37
	Fe _{Oh↑} -O	5.69	2.23	0.46	-0.11
	Fe _{Oh↓} -O	7.65	3.52	0.60	-0.04
	Fe _{Oh↓} -OH	6.83	2.96	0.52	0.20
	Al-O	0.81	1.96	0.38	-0.39
	Al-OH	0.89	1.28	0.34	-0.27
	HO··H	1.99	0.43	0.11	0.23
Akd	Al _{Td} -O	0.93	1.49	0.16	-0.15
	Al _{Oh} -O	0.51	1.69	0.32	-0.32
	Al _{Oh} -O	0.49	1.12	0.22	-0.21
	Al _{Oh} -OH	0.38	1.08	0.24	-0.28
	HO··H	1.98	0.34	0.10	0.19

Anexo IV – Funções termodinâmicas

Considerando a reação de formação global de inserção como:



Onde x representa a razão molar de substituição. Desmembrando a energia livre de Gibbs da inserção de Al, ΔG^f , em suas contribuições termodinâmicas da seguinte forma:

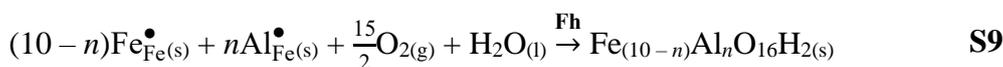
$$\Delta G^f = (\Delta E^{ele} + \Delta U^{ph}) - T(\Delta S^{conf} + \Delta S^{mag} + \Delta S^{ph}) + \Delta \mu^{corr} \quad \text{S2}$$

Onde cada contribuição representa, por ordem, a energia eletrônica de formação (ΔE^{ele}), calculada por DFT. Ainda assim, calculamos a vibração da rede para adicionar as informações de temperatura por meio de cálculos de fônons, também por cálculos DFT. Esta informação é sobre a energia interna da formação (ΔU^{ph}), na qual são considerados os fônons como uma função da temperatura mais a energia do ponto zero. Essa parte representa a resposta do sistema sobre a substituição do Fe e como o sistema é compatível com essa perturbação. Em geral, a entropia, por sua vez, representa a segregação e permutação de Al nos sítios, bem como a resposta sobre simetria de quebra de *spin* no sistema magnético. A perda de cristalinidade com o aumento da concentração de Al, é um indicativo de que a entropia da rede global está aumentando nos sistemas. A partir daí, para quantificar a permutação de Al nos sistemas, calculamos a entropia configuracional de (ΔS^{conf}). Calculamos a entropia da rede vibracional, (ΔS^{ph}). E para a resposta magnética, calculamos a entropia magnética, (ΔS^{mag}). Todas as contribuições da termodinâmica estão tabuladas abaixo:

Grandeza	Expressão	
ΔE^{ele}	$\Delta E^{ele} = E^{\text{Sistema Substituído}} - E^{\text{Sistema Puro}} - \sum_i n_i \mu_i + q(\mu_e + E_{corr})$	S3
ΔU^{ph}	$\Delta U^{ph} = U^{\text{Sistema Substituído}} - U^{\text{Sistema Puro}} - \sum_i n_i u_i$	S4
ΔS^{conf}	$\Delta S^{conf} = -R[x \ln(x) + (1-x) \ln(1-x)]$	S5
ΔS^{ph}	$\Delta S^{ph} = S^{\text{Sistema Substituído}} - S^{\text{Sistema Puro}} - \sum_i n_i S_i$	S6
ΔS^{mag}	$\Delta S^{mag} = (x-1)mR[\ln(2S+1)]$	S7
$\Delta \mu^{corr}$	$\Delta \mu^{corr} = (E^T + E^R + E^V) + \int_{T=0}^T C_p dT - T \int_{T=0}^T \frac{C_p}{T} dT - (T - T^{T \neq 0})S_{T \neq 0} + RT \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)$	S8

Em que x fração de átomos de Fe em uma estrutura não substituída. Conhecida como fórmula de Zhang-Northrup,[359] a eq. S4-a tem como componentes o $E^{Sistema\ Substituído}$, cujo é a energia total derivada do cálculo de célula unitária contendo o Al-substitucional. O $E^{Sistema\ Puro}$ é a energia total derivada de um cálculo de célula unitária o cristal perfeito usando uma célula unitária equivalente. O inteiro n_i contendo a informação sobre a indicação do número de átomos do tipo i (átomos de Fe ou átomos de Al) que foram adicionados ($n_i > 0$) ou removidos ($n_i < 0$) da célula unitária para formar a estrutura com defeito, e o μ_i são os potenciais químicos correspondentes dessas espécies, em que q representa o estado de carga do sítio substituído. O μ_e é o potencial químico do elétron, dado por ϵ_F como nível de Fermi que é referenciado à banda de valência máxima (ϵ_{VBM}), e o último termo (E_{corr}) é o termo de correção descrito em Ref.[359, 360] A breve discussão sobre essa correção está na próxima seção. No caso deste trabalho, o q é igual a zero, afinal a diferença entre a carga nominal para trocar Fe por Al não é apreciável. A fim de obter as propriedades magnéticas de temperatura finita de **Fh** rico em Al, calculamos a contribuição magnética para a energia livre em temperatura finita é ΔF^{mag} , **S7**, onde S é o *spin* dos íons magnéticos e m é o número de íons magnéticos na estrutura.

Portanto, para calcular a **S8** é necessário tomar como referência **S9**:



Onde a equação é dada em da notação de Kröger-Vink, onde n é o i -ésimo átomo substituído na estrutura. Para aplicar **S9**, é necessário determinar a entalpia da água líquida com a mesma referência das energias de fase sólida baseadas em DFT. A entalpia da água em estado líquido ($\Delta H_{H_2O}^{liquid}$), foi avaliada a partir do PBE calculado pela energia eletrônica, somada a energia do ponto zero de uma única molécula de água em uma célula cúbica com volume de 10^3 \AA^3 , e adicionar contribuições dependentes da temperatura (incluindo a energia livre translacional, vibracional e rotacional e o termo de energia de vaporização) recuperadas da literatura.[253, 254]

A expressão para a entalpia de água em temperatura finita em nossa abordagem é dada por:

$$\Delta H_{H_2O}^{liquid} = E^{el}(T = 0) + E^{thermal}(T = 298.15 \text{ K}) - E^{vaporization}(T = 298.15 \text{ K}) \quad \mathbf{(S10)}$$

Onde $E^{\text{el}}(T=0)$ é a energia interna da molécula de água no cálculo DFT. A energia interna DFT da molécula isolada é então aumentada por $E^{\text{thermal}}(T=298.15\text{ K})$. A entalpia de vaporização da água líquida em vapor, $E^{\text{vaporization}}(T=298.15\text{ K})$, é subtraído da energia total do H₂O modelo para obter a entalpia da água líquida. A entalpia de vaporização da água à temperatura ambiente é $E^{\text{vaporization}}(T=298.15\text{ K}) = 44.01\text{ kJ mol}^{-1}$. [253, 254] Combinando os valores, a entalpia da água líquida é 17.79 kJ mol^{-1} . De forma similar, para a molécula gasosa de O₂ não é necessária a $E^{\text{vaporization}}$, apenas os dois primeiros termos de **S10**, combinando os valores, a entalpia da molécula de oxigênio é 9.87 kJ mol^{-1} .

$$\Delta H_{\text{O}_2}^{\text{gas}} = E^{\text{el}}(T=0) + E^{\text{thermal}}(T=298.15\text{ K}) \quad (\text{S11})$$

No entanto, os compostos de sistemas sólidos, como Al ou Fe, têm apenas a necessidade de usar os termos $\int_{T=0}^T C_p dT - T \int_{T=0}^T \frac{C_p}{T} dT$. Devido à contribuição vibracional a ser calculada no termo F^{ph} e a pressão de vapor é menor. Combinando **S9** para fases sólidas e **S10** para água líquida, podemos agora aplicar a energia de reação de temperatura finita baseada em DFT para os sistemas de Fe e Al.

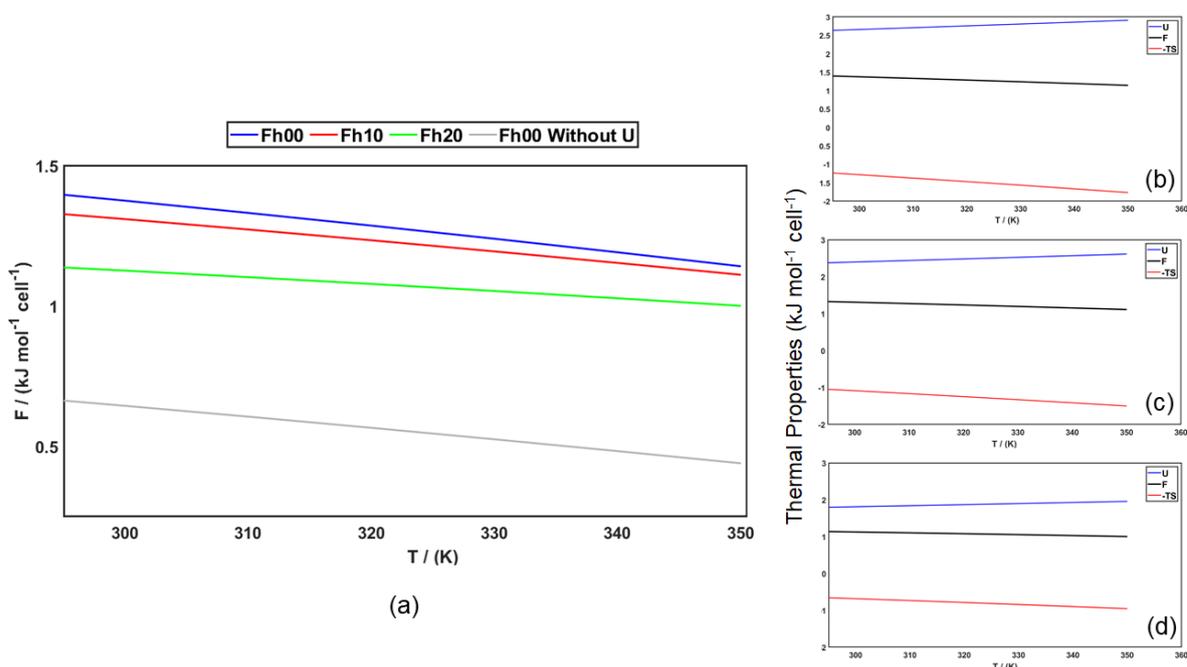


Figure S1: (a) Energias livres de Helmholtz absolutas para os sistemas estudados. Os gráficos (b) a (d) são as contribuições absolutas para cada sistema, (b) Fh com U, (c) Fh10 e (d) Fh20 respectivamente. Com exceção do sistema Fh sem correção de Hubbard.

A decomposição da representação redutível ($P_{63mc} - C_{6v}^4$) construído com base nas coordenadas cartesianas dos átomos da célula unitária dá a seguinte atribuição de simetria dos 84 modos normais:

$$\Gamma^{P_{63mc}} = 11A_1 + 3A_2 + 11B_1 + 3B_2 + 14E_1 + 14E_2 \quad (\text{S12})$$

Apresenta resultado para os modos vibracionais abaixo:

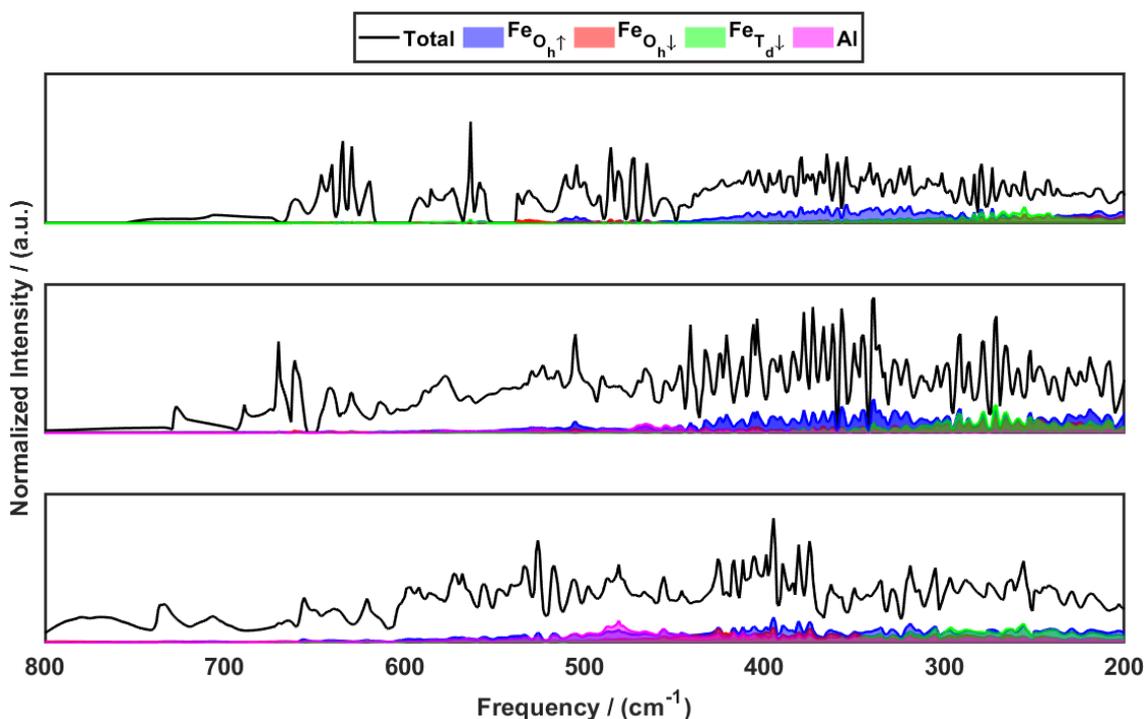


Figure S2: Densidade vibracional de estados para o Fh (**superior**), Fh10 (**meio**) e Fh20 (**inferior**).

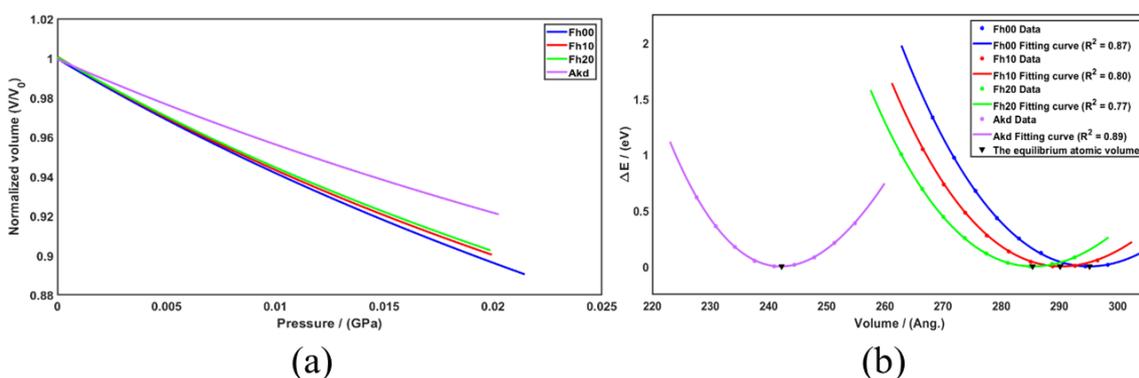


Figure S3: (a) Resposta de volume normalizado como uma função de pressão, e (b) Energia relativa como uma função de volume para encontrar os módulos volumétricos.