

EXPLORANDO CORREÇÕES DE VAN DER WAALS NA DESCRIÇÃO TEÓRICA DE INTERAÇÕES DE H₂O COM MATERIAIS BIDIMENSIONAIS

TULIO GNOATTO GRISON¹; DOUGLAS WILLIAN DUARTE DE VARGAS²;
MATEUS HENRIQUE KÖHLER³; MAURÍCIO JEOMAR PIOTROWSKI⁴

¹*Universidade Federal de Pelotas – tulioggrison1@gmail.com*

²*Instituto de Química de São Carlos – douglasvargas@usp.br*

³*Universidade Federal de Santa Maria – mateus.kohler@ufsm.br*

⁴*Universidade Federal de Pelotas – mauriciomjp@gmail.com*

1. INTRODUÇÃO

O estudo das interações intermoleculares é essencial para a compreensão de uma ampla gama de processos físicos, químicos e biológicos. Essas interações regem fenômenos microscópicos, como a estabilidade do DNA e o transporte de fármacos, assim como fenômenos macroscópicos, como a adesão de organismos vivos a superfícies. Entre as forças intermoleculares mais conhecidas estão as interações de van der Waals (vdW), as pontes de hidrogênio e as interações iônicas (BENALI et al., 2014). A investigação dessas forças é crucial para a compreensão das propriedades dos materiais e dos sistemas biológicos, além de ser fundamental para inovações em áreas como ciência dos materiais, química e nanociênciа.

As interações de vdW, em particular, são forças de longo alcance e baixa intensidade que atuam entre átomos ou moléculas neutras (DZYALOSHINSKII; PITAEVSKII, 1961). Embora sejam mais fracas que as interações iônicas ou covalentes, as forças de vdW são essenciais para explicar uma série de fenômenos, como a coesão de sólidos, a viscosidade de líquidos e a estabilidade de interfaces (TANTARDINI et al., 2020). Essas interações surgem de flutuações na distribuição de cargas dentro de átomos e moléculas, levando à formação de dipolos instantâneos e, consequentemente, à atração entre partículas. O físico Fritz London, em 1930, foi um dos pioneiros a descrever matematicamente a origem dessas interações, demonstrando que sua intensidade decresce com a distância (r) de forma proporcional a r^{-6} (WAGNER; SCHREINER, 2015).

As interações de vdW são classificadas em diferentes tipos, dependendo das características das moléculas envolvidas. As interações entre dipolos permanentes são chamadas de interações de Keesom, como ocorre com a água, que possui um momento dipolar de 1,85 debye. Já as interações entre dipolos induzidos e permanentes são denominadas interações de Debye. Por fim, as interações entre dipolos instantâneos, causadas por flutuações na densidade eletrônica, são conhecidas como forças de dispersão de London, sendo as mais comuns e presentes em praticamente todos os sistemas (LEITE et al., 2012).

Nos materiais, as interações de vdW têm papel significativo em áreas como a física dos sólidos e a química de interfaces. Em materiais bidimensionais, como o grafeno e o nitreto de boro hexagonal (hBN), as forças de vdW são cruciais para entender o comportamento dessas substâncias em diferentes ambientes. Materiais 2D possuem propriedades exóticas devido à sua estrutura em camadas, e suas interações com moléculas, como a água, têm sido amplamente investigadas. Essas interações são especialmente relevantes para aplicações tecnológicas, como sensores de gás, adsorção de poluentes e superfícies hidrofóbicas (BABAR et al., 2018).

Com o tempo, a abordagem teórica para o estudo das interações de vdW tornou-se cada vez mais sofisticada. Simulações computacionais desempenham um papel fundamental na investigação de interações intermoleculares, especialmente no caso de forças fracas e dinâmicas, como as de vdW. Códigos que utilizam a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), uma abordagem baseada na mecânica quântica, têm se mostrado eficazes na descrição precisa dessas interações em sistemas complexos. Contudo, a escolha adequada dos funcionais utilizados para calcular as correções de vdW ainda é um desafio, visto que muitos funcionais tradicionais, como as Aproximações Generalizadas de Gradiente (GGA), apresentam limitações na descrição de certos sistemas.

A água, por sua vez, é uma das moléculas mais estudadas, tanto por suas propriedades únicas quanto por sua onipresença em processos biológicos e materiais. Além das fortes ligações de hidrogênio que mantêm as moléculas de água coesas, as interações de vdW também desempenham um papel importante em fenômenos de adsorção e transporte de líquidos em superfícies sólidas (BROVCHENKO; OLENIKOVA, 2008). Superfícies hidrofóbicas, como as de grafeno ou hBN, são exemplos de sistemas em que as interações de vdW podem influenciar a molhabilidade e a estruturação da água.

A natureza dinâmica e de longo alcance dessas forças torna seu estudo um desafio teórico e experimental, mas também uma área com grande potencial para avanços científicos. O estudo das interações intermoleculares, especialmente das forças de vdW, é vital para o entendimento de uma ampla gama de fenômenos em sistemas físicos, químicos e biológicos. A compreensão dessas forças, aliada a ferramentas teóricas avançadas como a DFT, abre caminho para a descrição precisa de materiais complexos e para o desenvolvimento de novas tecnologias baseadas em interações moleculares controladas.

2. METODOLOGIA

Foram realizados cálculos de primeiros princípios utilizando a DFT para dois sistemas: uma molécula de água próxima a uma superfície de grafeno e uma molécula de água próxima a uma superfície de hBN. O objetivo foi avaliar o impacto de correções empíricas e funcionais de vdW na descrição teórica das interações entre uma molécula de água e materiais bidimensionais. Para isso, empregaram-se sete diferentes correções de vdW, visando comparar como cada uma afeta a descrição teórica da interface água/superfície.

As correções testadas incluem os métodos empíricos de Grimme, especificamente Grimme-D2 e D3. Além disso, foram avaliados quatro funcionais de vdW da família vdW-DF: vdW-DF1, vdW-DF2, vdW-DF1-C09 e vdW-DF2-C09. Os materiais selecionados, grafeno e hBN, possuem células unitárias com dois átomos, simetria hexagonal e parâmetros de rede similares, sendo ambos caracterizados como hidrofóbicos. Esses materiais foram replicados para gerar um substrato com tamanho adequado para acomodar a molécula de água.

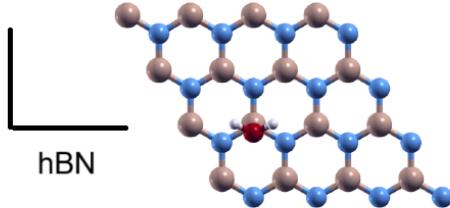
Os cálculos de DFT foram implementados com o uso do pacote computacional Quantum ESPRESSO (QE), versão 6.7, distribuído sob a licença GNU (*General Public Licence*). Esse código permite realizar cálculos do estado fundamental, otimização estrutural, transições de estados e caminhos de menor energia, além de cálculos de dinâmica molecular *ab initio*, entre outros. O QE, baseado na DFT, utiliza uma base de ondas planas para expandir as funções de onda, abordagem amplamente utilizada para descrever sistemas sólidos

periódicos. Neste estudo, foram utilizados pseudopotenciais do tipo PAW (*Projector-Augmented Waves*), também suportados pelo QE.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Correções empíricas, como o método Grimme, permitem incluir interações de longo alcance com um custo computacional semelhante ao do funcional PBE, mas já produzem mudanças significativas nos resultados. Conforme mostrado na Figura 1, no sistema água@monocamada, tanto as correções quanto os funcionais vdW-DF reduziram as energias de interação e as distâncias O-monocamada em comparação ao PBE, evidenciando uma redistribuição de cargas semelhante entre as correções, porém divergente do PBE. Em cálculos com grafeno e hBN, as correções de Grimme reproduziram os resultados obtidos com o PBE, enquanto os funcionais vdW-DF1 e DF2 aumentaram o erro no parâmetro de rede desses materiais. No entanto, ao incluir o termo de troca C09 nesses funcionais, o erro foi reduzido em relação aos valores experimentais.

	PBE	D2	D3	vdW-DF1	vdW-DF1-C09	vdW-DF2	vdW-DF2-C09
d_{O-H} (Å)	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97
θ (°)	104.3	104.7	104.6	104.4	104.8	104.9	104.7
d (Å)	3.48	3.05	3.15	3.22	3.04	3.08	3.22
E_{int} (eV)	-0.021	-0.010	-0.094	-0.138	-0.145	-0.118	-0.072

	
hBN	Grafeno

	PBE	D2	D3	vdW-DF1	vdW-DF1-C09	vdW-DF2	vdW-DF2-C09
d_{O-H} (Å)	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97
θ (°)	104.7	104.7	104.7	104.5	104.8	104.9	104.9
d (Å)	3.62	3.17	3.20	3.30	3.15	3.24	3.37
E_{int} (eV)	-0.017	-0.079	-0.086	-0.146	-0.145	-0.127	-0.076

Figura 1: Configurações mais estáveis para água sobre hBN e grafeno, com as propriedades: distância entre os átomos O e H da molécula de H_2O ; ângulo HOH da água; distância entre o oxigênio e a superfície da monocamada; e a energia de interação do sistema, para diferentes tipos de correções de vdW. Na parte superior, referente ao sistema com hBN, e na parte inferior, referente ao sistema com grafeno.

A correção Grimme-D3 e o funcional vdW-DF2-C09 mostraram-se menos invasivos nas propriedades computadas, como energia de interação e distância água-superfície, preservando as alterações de forma mais moderada em comparação com outras correções, como ilustrado na Figura 1. Ainda assim, a parametrização dessas correções apresenta transferência limitada entre diferentes sistemas, sendo necessária validação caso a caso. Além disso, nos cálculos para sistemas isolados de grafeno e hBN, as correções empíricas de vdW impactaram pouco o parâmetro de rede, a estrutura de bandas e a

densidade de estados projetados do sistema, como era esperado devido à natureza fraca e de longo alcance dessas interações.

4. CONCLUSÕES

As correções analisadas impactam significativamente os resultados computacionais em comparação ao funcional PBE, sendo eficazes na inclusão de interações de vdW. No entanto, a escolha da correção ou funcional deve ser feita com base nas características específicas do sistema, dado que as parametrizações apresentam transferibilidade limitada. Em geral, as correções de vdW melhoram a precisão em relação ao PBE, embora o grau dessa melhoria varie de acordo com o sistema estudado.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BABAR, V., SHARMA, S., SCHWINGENSCHLÖGL, U. Highly Sensitive Sensing of NO and NO₂ Gases by Monolayer C₃N. **Advanced Theory and Simulations**, v. 1, n. 6, p. 1700008, 2018.
- BENALI, A. et al. Application of diffusion monte carlo to materials dominated by van der Waals interactions. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 10, n. 8, p. 3417–3422, 2014.
- BROVCHENKO, I.; OLEINIKOVA, A. Interfacial and confined water. [S.I.]: Elsevier, 2008.
- DZYALOSHINSKII, E. L. I.; PITAEVSKII, L. The general theory of van der Waals forces. **Advances in Physics**, Taylor & Francis, v. 10, n. 38, p. 165–209, 1961.
- LEITE, F. L. et al. Theoretical models for surface forces and adhesion and their measurement using atomic force microscopy. **International journal of molecular sciences**, Molecular Diversity Preservation International (MDPI), v. 13, n. 10, p. 12773–12856, 2012.
- TANTARDINI, C. et al. The volumetric source function: Looking inside van der Waals interactions. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 7816, 2020.
- WAGNER, J. P.; SCHREINER, P. R. London dispersion in molecular chemistry reconsidering steric effects. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 54, n. 42, p. 12274–12296, 2015