

**Mestrado em Métodos Computacionais em Ciências e  
Engenharia 2004/2005**

***Estudo Teórico de Adsorção de OH em Superfícies  
de Ouro***

**Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto  
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto**

*Ana Moura Pessoa*  
*Departamento de Química*  
*Faculdade de Ciências da Universidade do Porto*



Dedico este trabalho ao Vasco Manata e ao meu filho.

Agradeço à minha orientadora Prof. Doutora Maria Natália D. S. Cordeiro pela orientação, mas sobretudo pelos desafios que me propõe.

Agradeço ao Doutor Yao Shu-Wen pela ajuda preciosa na construção dos modelos dos clusters, à Mestre Ana Sofia Pinto pela paciência de explicar alguns dos princípios básicos dos cálculos, e à Prof. Doutora Ana Martins, pela indicação bibliográfica sobre cristalografia.

Agradeço igualmente aos meus pais, ao meu filho, ao meu marido, à minha irmã, à Carla Moreira, à Teresa Cardoso, e à Raquel Freitas, por tudo.

Agradeço especialmente à Antónia Justina Fonseca sem a qual não seria possível ter feito este trabalho.



## Resumo

No presente trabalho foi realizado um estudo teórico da adsorção do radical hidroxilo em superfícies de ouro, tendo em vista a compreensão futura do mecanismo da reacção de oxidação catalítica da  $\alpha,\beta$ -glucose em superfícies R,S-ouro {321}. De facto, é bem sabido que a oxidação de moléculas orgânicas nas superfícies de ouro é precedida pela adsorção de OH que activa a superfície metálica catalisando a oxidação. A importância desta reacção de oxidação reside, por exemplo, na sua aplicação em pilhas de ouro/oxigénio para *pacemakers* e corações artificiais.

Os locais preferenciais de adsorção do radical OH nas três superfícies simples de ouro – Au(100), Au(110) e Au(111) – estudaram-se com base na teoria do funcional de densidade. Nos modelos usaram-se agregados para representar a superfície metálica, enquanto que a geometria do radical OH é a obtida experimentalmente. Para a análise dos resultados (re)escreveram-se alguns scripts em linguagem *awk*.

Dos resultados, pode-se concluir que o radical hidroxilo adsorve quimicamente em todos os sítios possíveis de adsorção das três superfícies e que a situação com energética mais favorável corresponde à adsorção no *site shortbridge* da superfície Au(110). Para uma melhor compreensão destes resultados, procedeu-se igualmente a uma análise detalhada da densidade de estados electrónicos do radical OH adsorvido nos sites preferenciais em cada superfície, bem como da população de sobreposição entre orbitais.

**Keywords:** catálise heterogénea; superfícies quirais; ouro; radical OH; métodos DFT; locais preferenciais de adsorção; densidade de estados.



## **Abstract**

This work reports a theoretical study of the adsorption of the OH radical in gold surfaces, intending a future understanding of the mechanism of the catalytic oxidation of  $\alpha,\beta$ -glucose in R,S-gold {321} surfaces. In fact, it is well known that the oxidation of organic molecules on gold surfaces is preceded by the adsorption of OH that catalyses the oxidation activating the metallic surface. The importance of such oxidation reaction stems from its application on pacemakers and artificial hearts gold/oxygen cells.

The preferred adsorption sites of OH over the three elemental gold surfaces – Au(100), Au(110) and Au(111) – have been studied using density functional theory. Cluster models are employed to represent the surfaces, while for radical OH the experimental geometry is used. Several *awk* scripts have been (re)written to analyze the results.

From the attained results, it became evident that radical OH is chemisorbed in all possible adsorption sites of the three surfaces, and the *shortbridge* site on the Au(110) surface is the most energetic preferred. For a better understanding of the results, the density of states and orbital overlap population of OH adsorbed on the most preferential sites in each surface have also been analyzed in detail.

**Keywords:** heterogeneous catalysis; quiral surfaces; gold; radical OH; DFT methods; preferential adsorption sites; density of states.



**Lista de Conteúdos**

<b>1. Introdução</b>	<b>pg 11</b>
<b>Referências</b>	<b>pg 14</b>
<b>2. Superfícies: características, classificação e fenómenos</b>	<b>pg 15</b>
<b>2.1. Superfícies Metálicas</b>	<b>pg 15</b>
<b>2.1.1. Índices de Miller</b>	<b>pg 16</b>
<b>2.1.2. Projecção Estereográfica</b>	<b>pg 17</b>
<b>2.1.3. Terraços e Patamares</b>	<b>pg 18</b>
<b>2.2. Catálise e Adsorção</b>	<b>pg 21</b>
<b>2.2.1. Adsorção</b>	<b>pg 21</b>
<b>2.2.2. Escolha de Locais de Adsorção</b>	<b>pg 23</b>
<b>2.2.3. Catálise Heterogénea</b>	<b>pg 23</b>
<b>2.2.4. Mecanismos de Catálise</b>	<b>pg 24</b>
<b>Referências</b>	<b>pg 26</b>
<b>3. Metodologias Teóricas</b>	<b>pg 27</b>
<b>3.1. Teoria do Funcional de Densidade</b>	<b>pg 28</b>
<b>3.2. Aproximações e Bases</b>	<b>pg 34</b>
<b>Referências</b>	<b>pg 37</b>
<b>4. Adsorção da Espécie OH em Superfícies de Ouro</b>	<b>pg 39</b>
<b>4.1. Clusters Usados na Modelação das Superfícies</b>	<b>pg 39</b>
<b>4.2. Adsorção de OH em Au(100)</b>	<b>pg 41</b>
<b>4.3. Adsorção de OH em Au(110)</b>	<b>pg 48</b>
<b>4.4. Adsorção de OH em Au(111)</b>	<b>pg 54</b>
<b>4.5. Comparação da Adsorção para as Diversas Superfícies</b>	<b>pg 59</b>
<b>4.6. Comentários Finais</b>	<b>pg 63</b>
<b>Referências</b>	<b>pg 65</b>
<b>Apêndice A: Programa Interface</b>	<b>pg 66</b>



## **Capítulo 1: Introdução**

Vou começar a narrativa, no momento em que eu próprio entrei no caso...quando mo apresentaram como um acontecimento consumado, disse Poirot

*Agatha Christie*

Actualmente, poucos serão os ramos de investigação que superem o interesse e utilidade da Química de Superfícies. Este interesse aumentou sobretudo desde que se conheceram as várias possibilidades de interdisciplinaridade com a Biologia, a Medicina e a Bioinformática, ramos da ciência que, como é sabido, lideram as atenções não só da comunidade científica mas também do público.

Superfícies são as fronteiras da matéria, qualquer que seja o estado em que esta se apresente. Enquanto fronteiras são os locais de troca de informação por excelência mas também de agregação de nova matéria, que permitirá transformações posteriores. O comportamento físico e químico das superfícies resulta vital num grande número de fenómenos, e até a simples razão entre a área superficial e volume torna-se fundamental nalguns casos, como no desenvolvimento cerebral.

Um dos aspectos mais importantes no comportamento químico das superfícies relaciona-se com o seu papel na catálise de várias reacções químicas. Uma reacção química catalisada é uma reacção que vê alterada a sua velocidade devido à presença de um catalisador. O catalisador, que não é consumido durante a reacção, e, como tal, não faz parte da equação global, vai assistir os processos de quebra de ligações químicas das moléculas reagentes e de formação de novas ligações químicas. O seu papel consiste em oferecer novos percursos alternativos para a reacção com uma energética favorável. Em resumo, o catalisador diminui a energia de activação de uma reacção química, usualmente por reacção com as moléculas reagentes e logo, alterando os mecanismos de reacção, sendo regenerado antes da conclusão da dita reacção.

Os catalisadores são vitais em tecnologia química, em processos tão díspares como a refinação do petróleo ou o controle de gases poluentes<sup>1</sup>. Neste último caso, os catalisadores presentes nos motores dos automóveis vão regular a emissão dos gases de exaustão, permitindo uma redução na poluição atmosférica. Estes catalisadores costumam ser uma malha fina de platina, paládio ou ródio, que catalisam a oxidação do monóxido de carbono, CO, um gás venenoso, e hidrocarbonetos a dióxido de carbono,

CO<sub>2</sub>, e reduzem tanto o óxido nítrico, NO, como o dióxido de azoto, NO<sub>2</sub>, a azoto, N<sub>2</sub>, e oxigénio, O<sub>2</sub>.

A relação entre a catálise e o estudo dos fenómenos nas superfícies advém do facto que muitas superfícies tornam-se catalisadores quando adsorvem partículas ou moléculas<sup>2-7</sup>. A adsorção consiste na retenção de moléculas, átomos ou partículas na superfície do catalisador durante um certo período de tempo. O local onde ocorre a adsorção também pode ser determinante para a superfície se tornar um catalisador activo.

Somente nas últimas três décadas foi possível empreender um estudo cuidadoso dos princípios que regulam a nível atómico, não só a catálise em si, mas também o que torna uma superfície cataliticamente activa. A descoberta e o desenvolvimento, tanto de novas técnicas espectroscópicas, como de técnicas teóricas, permitiu novas abordagens nesta área, com resultados excelentes. O objectivo actual é o desenvolvimento racional de catalisadores altamente selectivos. Esse desenvolvimento permitirá regular reacções de extrema utilidade tecnológica e médica, como a oxidação electroquímica da glucose.

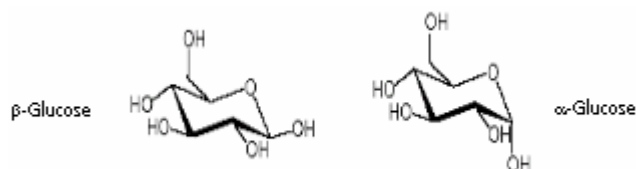
O interesse desta reacção reside, por exemplo, na sua aplicação num sensor *in vitro* ou *in vivo* de níveis de glucose no sangue<sup>8</sup>, e na construção de pilhas alimentada a glucose-oxigénio para *pacemakers* cardíacos e corações artificiais<sup>9</sup>. Entre a descoberta das possíveis aplicações para esta catálise e os nossos dias, vão sensivelmente três décadas, nas quais ainda não foi possível desenvolver essas aplicações de um ponto de vista tecnológico. Uma das dificuldades reside nos cálculos a efectuar para estudar as várias variáveis que influem na catálise.

Mesmo com o mais avançado dos programas e o melhor hardware, os cálculos quânticos são muito morosos, e podem não correr bem. De facto, estes cálculos podem sofrer de problemas de convergência durante as iterações, além de que, caso a caso, é necessário recorrer a diversas técnicas e estratégias (*counterpoise*, etc.) para fintar as aparentes impossibilidades de levar-se um cálculo até o seu fim bem-sucedido. Antes mesmo de se começar os ditos cálculos, um cuidadoso trabalho de análise da superfície deve ser feito. Os locais possíveis para uma adsorção que torne a superfície cataliticamente activa devem ser localizados, a escolha do modelo de agregado (*cluster*) deve ser feita tendo em conta que adsorvente e adsorvido devem formar uma camada electrónica fechada, e por diante.

Além do mais, as superfícies de maior interesse biológico e farmacêutico são quirais. Isto significa que se reflectirmos num espelho imaginário uma superfície, a

imagem reflectida não pode ser sobreposta à original de maneira que sejam indistinguíveis. Esta particularidade vai originar propriedades muito interessantes a nível da catálise e adsorção nessas superfícies. Também vai acrescentar mais dificuldade ao seu estudo.

Este trabalho propõe estudar o primeiro passo da oxidação catalítica da  $\alpha,\beta$ -glucose, representada na figura 1.1, em superfícies de ouro, cuja importância e dificuldade de estudo já ficou esclarecida acima. Dados experimentais<sup>10</sup> demonstraram que num meio alcalino a  $\alpha,\beta$ -glucose será adsorvida selectivamente em superfícies R,S-ouro {321}. Outros dados<sup>11</sup> mostraram que a presença de humidade residual é uma condição necessária para activar a inicialmente inerte superfície de ouro.



**Figura 1.1-** Representação da glucose nas suas duas formas,  $\alpha$ -glucose e  $\beta$ -glucose.

A estratégia a ser seguida será o estudo dos locais de adsorção preferencial do radical hidroxilo, OH, em superfícies simples de ouro, e depois na superfície quiral {321}, através de métodos baseados na teoria do funcional de densidade. Isto permitirá explorar o efeito estereoquímico do radical OH, que afecta a oxidação enantioselectiva da  $\alpha,\beta$ -glucose. Em trabalhos posteriores, usar-se-á uma molécula modelo que mimetize a zona adsortiva da glucose. Comparando a energia de activação da oxidação dessa molécula modelo nas superfícies, com e sem prévia adsorção de OH, poder-se-á avaliar qual o efeito electrónico do adsorvido na catálise.

O capítulo 2 que se segue sintetiza o básico dos fundamentos teóricos do estudo das superfícies, da sua classificação, e dos seus fenómenos, nomeadamente no que respeita aos modelos de mecanismos catalíticos, enquanto que o capítulo 3 descreve as diferentes metodologias teóricas seguidas neste trabalho e as bases de funções utilizadas nos cálculos, assim como salienta a necessidade dessas mesmas técnicas.

No capítulo 4 apresentam-se os resultados obtidos até agora no trabalho, e faz-se uma análise do seu significado, inclusive uma comparação com resultados publicados para outros metais do mesmo grupo<sup>12,13</sup> e, alguns provenientes de estudos de adsorção em superfícies de ouro<sup>14,15</sup>.

**Referências:**

- [1] R.Chang, *Química*, 5ª Ed., McGraw-Hill, 1994
- [2] D. F. Shriver, P. W. Atkins, C. H. Langford, *Inorganic Chemistry*, 2<sup>nd</sup> Ed., Oxford University Press, 1994
- [3] J. M. Thomas, W. J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, VCH Publications, Weinheim, Germany, 1997
- [4] J. L. Figueiredo, F. R. Ribeiro, *Catálise Heterogénea*, Fundação Calouste Gulbenkian, 1987
- [5] G. C. Bond, *Heterogeneous Catalysis- Principles and Applications*, 2<sup>nd</sup> Ed., Oxford University Press, New York, 1987
- [6] G. A. Somorjai, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, John Wiley & Sons Ltd, 1987
- [7] R. A. Van Santen, *Theoretical Heterogeneous Catalysis*, Utopia Press, Singapore, 1991
- [8] S. J. Updike, G. Hicks, *Nature* (London), **214**, 986 (1967)
- [9] S. J. Yao, A. J. Appleby, A. Geisel, H. R. Cash, S. K. Wolfson, *Nature* (London), **224**, 421 (1969)
- [10] A. Martins, V. Ferreira, A. Queiroz, I. Aroso, A. F. Silva, J. Feliu, *Electrochem. Comm.*, **5**, 741 (2003)
- [11] W.T. Wallace, R. B. Wyrwas, R. L. Whetten, R. Mitric, V. Bonacic-Koutecky, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 8408 (2003)
- [12] H. Yang, J. L. Whitten, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 4090 (1997)
- [13] Z.-M. Hu, H. Nakatsuji, *Surf. Sci.*, **425**, 296 (1999)
- [14] M. T. M. Koper, R. A. van Santen, *J. Electroanal. Chem.*, **472**, 126 (1999)
- [15] T. E. Shubina, C. Hartnig, M. T. M. Koper, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, 4215 (2004)

## **Capítulo 2: Superfícies: características, classificação e fenómenos**

Deus fez os sólidos mas as superfícies são trabalho do Diabo.

*Wolfgang Paul*

O interesse do presente trabalho reside apenas em superfícies metálicas. Como tal abordar-se-á apenas a estrutura cristalina e a sua classificação geral, ignorando-se superfícies biológicas de maior complexidade que não teriam relevância neste estudo. Far-se-á referência igualmente aos códigos de classificação das superfícies, visto ser parte integrante deste trabalho modelar superfícies através de suporte computacional, antes de estudar os seus fenómenos. Tal não é possível de ser realizado sem o conhecimento da teoria básica de Química das Superfícies.

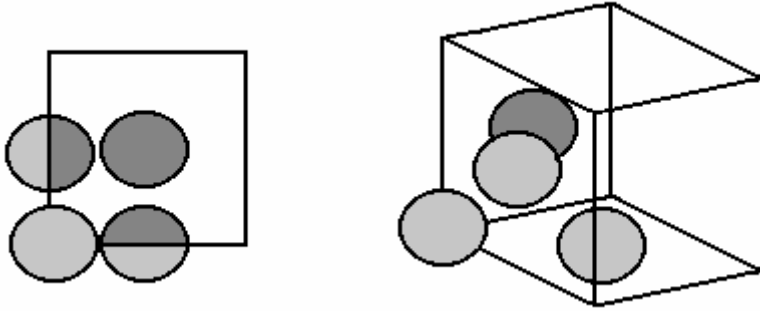
### **2.1 Superfícies Metálicas**

A teoria de bandas<sup>1-2</sup> é aceite como a melhor explicação para os fenómenos eléctricos em superfícies metálicas, assentando os seus fundamentos na localização precisa dos átomos, que se encontram dispostos num arranjo periódico com simetria translacional, e cujos os electrões de valência estão deslocalizados, podendo mover-se livremente ao longo de toda a superfície.

O facto de, desprezando as vibrações atómicas na rede cristalina, considerarmos os átomos como tendo uma localização precisa, permite um estudo sistemático das propriedades de toda uma rede, estudando-se um elemento unitário, e assumindo-se que a rede será a soma de  $n$  translações não sobrepostas desse mesmo elemento.

Os átomos metálicos formam, portanto, uma rede cristalina, caracterizada pela periodicidade<sup>3</sup>. Devido a esta periodicidade, definem-se sete sistemas diferentes de redes cristalinas, correspondentes a sete sistemas diferentes de eixos. Os eixos formam os extremos de um paralelepípedo chamado célula unitária, caracterizada por ter átomos em cada extremo, e por vezes, no centro das faces e/ou volume. Os sete sistemas de redes cristalinos são o cúbico, o hexagonal, o tetragonal, o ortorrômbico, o trigonal, o monoclinico, e o triclinico. Dentro de cada sistema existem várias classificações, consoante as posições ocupadas pelos átomos da célula unitária.

Apesar desta variedade, a maioria dos metais, nomeadamente os que são referidos neste trabalho, como o ouro e a prata, cristalizam no sistema cúbico de faces centradas (*fcc*). Além de possuir átomos em cada extremidade da célula unitária, o sistema *fcc* tem também um no centro de cada face. Será aquele que será considerado ao longo do texto e que se encontra esquematizado na figura 2.1.



**Figura 2.1-** Representação esquemática de uma célula unitária de sistema cúbico de faces centradas. Para maior simplicidade, só aparece um dos oito átomos nos cantos do cubo, e três dos seis átomos das faces.

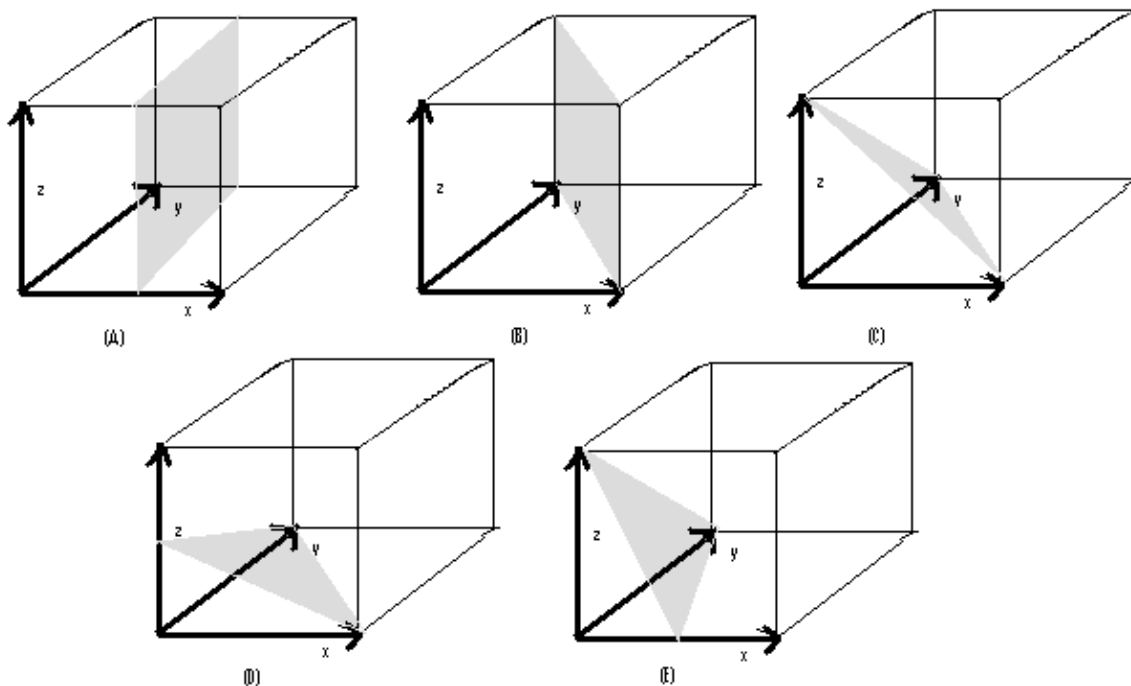
### 2.1.1 Índices de Miller

À medida que se iam descobrindo os diferentes sistemas de eixos e consequentes superfícies tornou-se necessário defini-las de uma maneira universal e inequívoca. O sistema usado para a notação das faces de um cristal é a notação de Miller<sup>4</sup>, que consiste em dar a orientação do plano de uma das faces do cristal relativamente aos eixos do próprio cristal. Determina-se a notação da seguinte maneira:

1. Escolhe-se uma superfície;
2. Define-se um vector normal a essa superfície;
3. Encontram-se as componentes desse vector no eixo do sistema cristalino;
4. Calcula-se o inverso de cada uma dessas componentes;
5. Reduz-se o inverso das componentes para os três (quatro, se se tratar de um sistema *hexagonal close packed*) menores inteiros;
6. Colocam-se entre parêntesis os três menores inteiros obtidos, *e.g.*: (*hkl*).

Considera-se que os planos paralelos têm os mesmos índices. Se uma componente for negativa terá uma barra por cima do seu índice. Chavetas da forma  $\{hkl\}$  indicam que se trata de uma família de planos equivalentes no cristal. Por exemplo, no caso de um cubo, seriam os planos respectivos de cada uma das suas seis faces.

Na figura 2.2 encontram-se representados cinco planos em estruturas cúbicas que ilustram os princípios atrás expostos. O sistema de eixos  $xyz$  tem correspondência com os índices de Miller da seguinte maneira:  $h$  será o que corresponde ao inverso da componente do vector normal à superfície segundo  $x$ ;  $k$  será o índice que corresponde ao inverso da componente do vector normal à superfície segundo  $y$ ; e  $l$  será o índice que corresponde ao inverso da componente do vector normal à superfície segundo  $z$ .



**Figura 2.2** – Planos cristalinos definidos pelos respectivos índices de Miller em estruturas cúbicas: **(A)** (200); **(B)** (110); **(C)** (111); **(D)** (112); **(E)** (211).

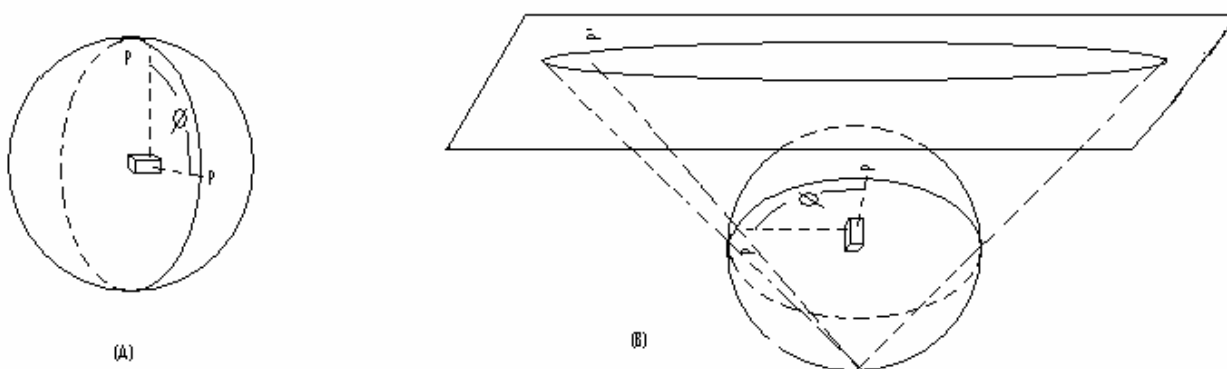
### 2.1.2 Projecção Estereográfica

Rapidamente se tornou claro que não seria possível mostrar correctamente as relações angulares entre os vários planos através de perspectiva. A solução encontrada foi projectar essas relações de uma maneira estereográfica<sup>4</sup>, tornando-a inteligível na nossa visão tridimensional habitual.

Para tal considera-se que uma amostra (pequena) de um cristal encontra-se localizada no centro de uma esfera de referência, como ilustrado na figura 2.3 (A), uma vez que se assume que os planos atómicos passam através do centro de uma esfera.

Cada plano inerente ao cristal pode ser representado se considerarmos a normal a esse plano, a desenharmos a partir do centro da esfera, e encontrarmos o ponto de intersecção que ela faz com a superfície da esfera. Esse ponto designa-se por pólo. O ângulo entre quaisquer dois planos é igual ao ângulo entre os seus dois pólos medidos no grande círculo da esfera, em graus.

O mapa bidimensional da esfera da referência é a chamada projecção estereográfica. Se imaginarmos que a esfera é transparente, e temos um foco de luz na sua superfície, o padrão formado pelas sombras dos pólos no hemisfério oposto encontrar-se-ão no círculo bidimensional da figura 2.3 (B).



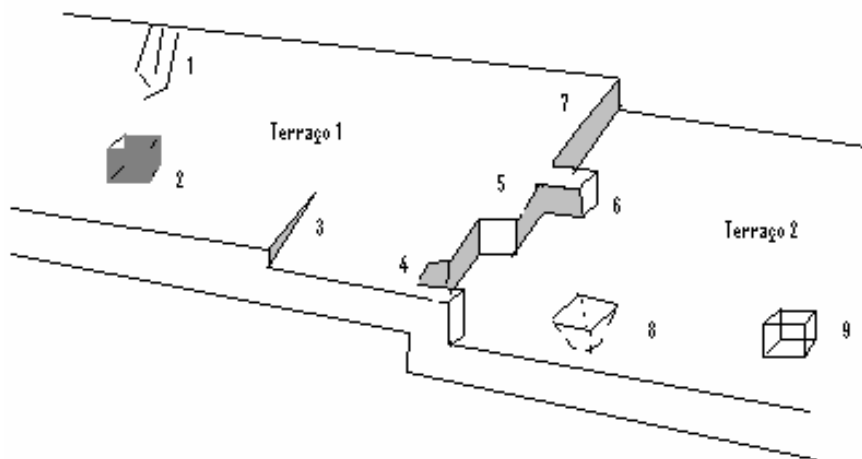
**Figura 2.3-** (A) Ângulo  $\phi$  entre dois pólos; (B) Projecção estereográfica. O pólo **P** do plano cristalográfico é projectado como **P'** no plano de projecção.

Dentro da projecção, considera-se sempre o pequeno triângulo, chamado triângulo unitário estereográfico, formado pela intersecção das linhas de latitude e longitude das superficies elementares, como (100), (110) e (111).

### 2.1.3 Terraços e Patamares

A estrutura das superficies a nível microscópico é dependente da natureza e do tipo de superficie exposta nos vários grãos de contacto. Até agora temos falado de superficies ideais, mas as superficies reais apresentam quebras de periodicidade. Essas quebras apresentadas também podem ser lineares, como os chamados patamares, que

dividem duas superfícies ideais, e que, igualmente, podem ser sistematizados com notação. Associados a estes, também podem existir defeitos pontuais, cujo resumo se encontra na figura 2.4.



**Figura 2.4** – Nos terraços 1 e 2 encontram-se representados os tipos de defeitos possíveis em superfícies metálicas (superfícies ideais): (1) intersecção de uma deslocação cunha com um terraço; (2) impureza atômica, (3) deslocação parafuso emergente à superfície, (4) lacuna num patamar ou canto, (5) degrau num patamar, (6) átomo extra na superfície sobre um patamar, (7) patamar, (8) lacuna num terraço, e (9) átomo extra num terraço.

Dentro das superfícies com terraços, importa também distinguir dois tipos de superfície *fcc*: uma superfície *stepped* é uma superfície com terraços de baixos índices de Miller, largura constante, e degraus de faces monoatômicas, também com baixos índices de Miller; uma superfície *kinked* é semelhante a uma superfície *stepped*, mas enquanto que as faces dos patamares das superfícies *stepped* são planares, as superfícies *kinked* tem faces de patamares com elevados índices de Miller, ou seja, que são elas mesmo *stepped*.

Teoricamente pode-se definir um número infinito de superfícies. Na prática, e embora esse número infinito não seja impossível, apenas um número limitado de planos, conhecido como planos de índices de Miller baixos<sup>5</sup>, existe em quantidade suficiente para serem significativos do ponto de vista experimental e de estudo teórico.

À medida que se progredia o conhecimento de superfícies, ficou evidente que os índices de Miller eram insuficientes, tal como estavam definidos, para esclarecer pormenores sobre as superfícies. Foi então desenvolvida uma classificação que englobasse os índices de Miller<sup>5</sup> mas também pudesse fornecer outras informações necessárias e pertinentes sobre a superfície: qual a largura (número de átomos) de um terraço? Quantos átomos tem nos seus patamares? E quantos átomos *kink*?

Define-se microfaceta como a parte de uma superfície com índices de Miller baixo. Assume-se que os índices de Miller, que são o inverso das componentes de um vector, podem eles mesmo ser decompostos como a soma ou a subtração de vectores. Estes vectores que decompõem os índices de Miller são representações de microfacetas da superfície.

Chega-se assim à seguinte expressão:

$$M(S) - [a^1 n_1^{\text{cu}}(h_1 k_1 l_1) + a^2 n_2^{\text{cu}}(h_2 k_2 l_2) + a^3 n_3^{\text{cu}}(h_3 k_3 l_3)] \quad (2.1)$$

em que:

$M$  representa o elemento químico;

$S$  uma superfície stepped;

$h_i k_i l_i$ ,  $i=1,2,3$ , representam os índices de Miller que servem de base de vectores para a decomposição. Usualmente serão (111), (110) e (100);

$a^i$  os coeficientes de decomposição do vector  $(hkl)$  inicial na base  $(h_i k_i l_i)$ .

Caso  $h \geq k \geq l$  teremos:

$$\begin{aligned} (hkl) &= l(111) + (k-l)(110) + (h-k)(100) = \\ &= a^1 u_1 + a^2 u_2 + a^3 u_3 \end{aligned} \quad (2.2)$$

onde  $n_i^{\text{cu}}$ ,  $i=1, 2, 3$ , representam o número de células unitárias de cada microfaceta na célula unitária da superfície, calculados da seguinte maneira:

$$n_{hkl}^{\text{cu}} : n_{111}^{\text{cu}} : n_{110}^{\text{cu}} : n_{100}^{\text{cu}} = p_{hkl}^{\text{fcc}} : 4 l : 2 (k-l) : 2 (h-k) \quad (2.3)$$

em que,  $p_{hkl}^{\text{fcc}}$  será 2, se  $h, k, l$  não forem todos ímpares, e 4 se  $h, k, l$ , forem todos ímpares, para o caso de redes cristalinas *fcc*.

Podemos saber que tipo de quebras de periodicidade existirão se considerarmos que:

$$\text{Número de terraços} = n_{\max}$$

$$\text{Número de degraus} = n_{\min} + n_{\text{médio}}$$

$$\text{Número de defeitos} = n_{\min}$$

Um exemplo tornará a equação mais clara. Suponhamos que temos a superfície de platina (10 8 7). Então teremos a seguinte representação

$$\text{Pt}(S) - [7_{14}(111) + 1_1(110) + 2_2(100)] \quad (2.4)$$

Visto que  $2: 4 \times 7: 2 \times (8-7): 2 \times (10-8) = 2: 28: 2: 4 = 1: 14: 1: 2$ . Temos que ter atenção que neste caso usa-se sempre o menor denominador comum, tal como nos índices de Miller que são os menores inteiros do inverso das componentes do vector normal à superfície.

O número de terraços será 14, o número de degraus será 3 e terá em princípio 1 defeito. O número de átomos da célula unitária consistirá na soma do número de terraços, degraus e defeitos da superfície, ou seja, será 18.

## **2.2 Catálise e Adsorção**

### **2.2.1 Adsorção**

Antes de um catalisador heterogéneo ser utilizado, é necessário activá-lo. Essa activação costuma ser feita através da adsorção de gases inertes ou reactivos.

Se na adsorção não houver quebra de ligações entre as moléculas dos activadores, e formação de novas ligações entre os átomos do activador e a superfície, estamos perante uma adsorção física, como se ilustra na figura 2.5 (A).

Caso haja a formação de novas ligações químicas entre os átomos do activador e a superfície então estamos perante uma adsorção química, como se ilustra na figura 2.5 (B). Note-se que em (A) a molécula de activador mantém-se intacta, enquanto que em (B), a ligação entre os dois átomos de activador que formavam a molécula quebra-se, e

existe a formação de ligações entre os átomos do activador e os átomos da superfície do catalisador.

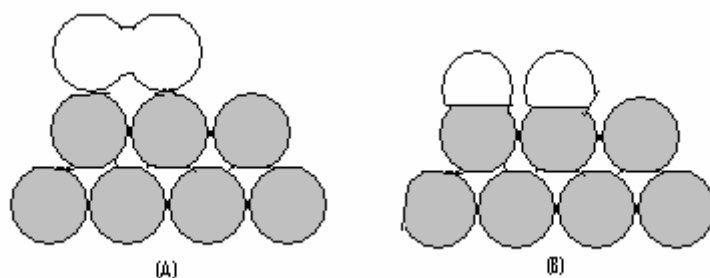


Figura 2.5–

(A) Adsorção Física;

(B) Adsorção Química.

A adsorção química acontece devido aos átomos da superfície de um sólido terem um número de coordenação mais baixo que os átomos que se encontram no seu interior. Com a formação de uma ligação química tem-se um contrabalanço do número de coordenação e das forças que unem os átomos junto à superfície de um sólido.

A adsorção física é uma forma mais fraca de adsorção e envolve apenas forças de *van der Waals* entre a molécula adsorvida e a superfície, que podem ser de dipolo permanente, dipolo induzido, e atracções quadrupolares.

Outra diferença fundamental é que, na adsorção química, a estrutura da molécula adsorvida sofre uma alteração significativa<sup>6</sup>, enquanto que no caso de adsorção física, a estrutura electrónica da molécula adsorvida é pouco alterada.

Estes fenómenos são espontâneos, com  $\Delta G < 0$ , sendo acompanhados por uma diminuição da entropia do sistema,  $\Delta S < 0$ , uma vez que os graus de liberdade da espécie adsorvida são menores que os graus de liberdade da espécie livre no estado gasoso. Como  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , conclui-se  $\Delta H < 0$ , logo, os fenómenos de adsorção são sempre exotérmicos.

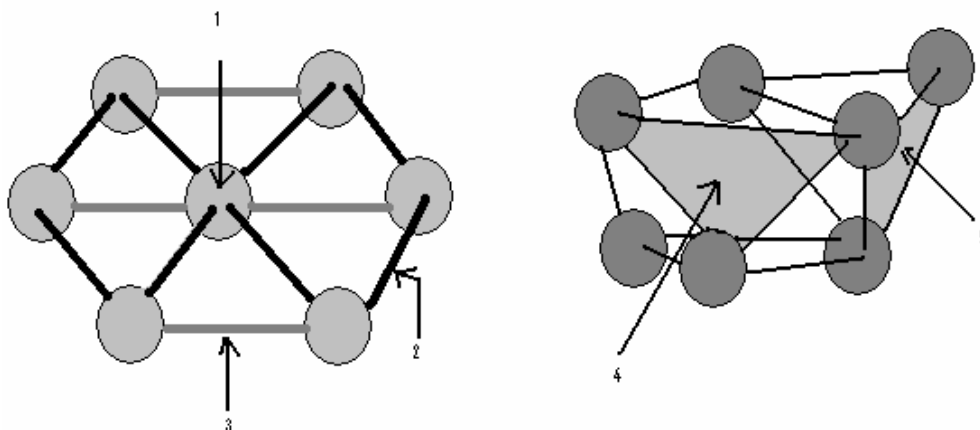
Estes processos também são importantes quando se pretende conhecer o número de locais catalíticos de um catalisador. Tal como se pode promover a adsorção, também se pode promover a desadsorção das várias moléculas que tenham sido adsorvidas, podendo-se contabilizar o número de locais catalíticos.

Mas embora conhecer o número de locais catalíticos seja inestimável, especialmente do ponto de vista industrial, mais importante é saber quais são e como manipulá-los para tornar a catálise selectiva, com um mínimo de produtos não desejáveis. Para tal é necessário estudar as superfícies e escolher-se os locais prováveis de adsorção!

### 2.2.2 Escolha de Locais de Adsorção

Devido ao empacotamento das várias camadas de átomos metálicos as superfícies podem apresentar diferentes locais de escolha para adsorção. A superfície (100) é a que apresenta menos locais, e a superfície (110) é a que apresenta mais locais de possível adsorção.

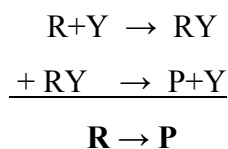
Como podemos ver na figura 2.6, temos o local de adsorção de topo (*top*), em que o posicionamento da molécula é por cima do átomo, o de ponte (*bridge*), por cima de uma ligação entre dois átomos adjacentes, e dois tipos de cavidade (*hollow*), tetraédrica (*hcp*) e octaédrica (*fcc*). Na primeira cavidade, o átomo têm pela frente uma formação do tipo tetraédrica, estando rodeado por quatro átomos. No segundo caso, octaédrica, está rodeado por seis átomos.



**Figura 2.6-** Diferentes locais de adsorção: 1, Topo; 2 e 3, Ponte; 4, Cavidade Octaédrica; 5, Cavidade Tetraédrica.

### 2.2.3 Catálise Heterogénea

Seja a reacção  $R \rightarrow P$ , uma reacção com velocidade pequena ou desprezável. Se a presença de uma substância  $Y$  torna a ocorrência desta reacção por um mecanismo reaccional diferente, envolvendo um intermediário  $RY$ , tal que a reacção é significativamente mais rápida e  $Y$  não faz parte da reacção global, (ou seja, é regenerado no final da reacção), então dizemos que  $Y$  é um catalisador. O mecanismo então será:



A presença do catalisador faz com que a reacção siga um percurso diferente, energeticamente favorável, que se traduz numa diminuição da energia de activação e num conseqüente aumento da respectiva velocidade.

Como já foi referido, um catalisador será tanto melhor quanto mais selectivo. Essa selectividade é definida pela capacidade de conversão de um reagente segundo um mecanismo de reacção específico, obtendo-se o(s) produto(s) necessário(s). A selectividade é tanto maior quanto menor é a formação de produtos secundários.

Além desta qualidade, um bom catalisador deve possuir estabilidade e grande actividade durante um largo período de tempo. A actividade catalítica de um catalisador decresce ao longo do tempo, quer por razões químicas, quer por razões físicas, quer por ambas. A perda de actividade catalítica é designada envenenamento do catalisador.

Os fenómenos de catálise dividem-se, basicamente, em três grandes grupos: catálise homogénea, catálise heterogénea, e catálise enzimática. Na primeira, tanto os reagentes como o catalisador estão na mesma fase. Na segunda, o catalisador está numa fase diferente do(s) reagente(s). Na terceira, o catalisador é sempre uma enzima.

A catálise heterogénea é o objecto de estudo deste trabalho, e foco de interesse industrial. Estima-se que 90% dos produtos químicos fabricados industrialmente sejam produzidos por processos envolvendo catálise heterogénea. Regra geral, o catalisador é sólido, enquanto os reagentes e/ou produtos estão na fase líquida ou gasosa.

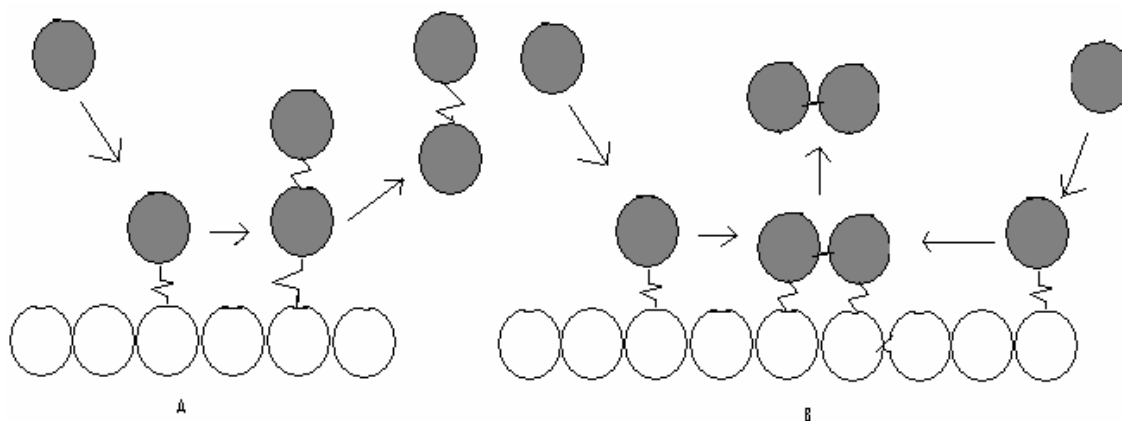
#### **2.2.4 Mecanismos de Catálise**

Existem actualmente dois mecanismos propostos<sup>7,8</sup> para descrever as reacções catalíticas heterogéneas, ambos resumidos na figura 2.7.

O mecanismo de Eley-Rideal (ER) considera a formação de uma nova ligação química por colisão directa entre uma molécula ou átomo e a superfície. Assim que se forma o produto, este é desadsorvido imediatamente. Se a reacção for activada, como é o caso do estudo deste trabalho, a energia requerida para ultrapassar a barreira provém da energia translacional ou interna da espécie que colide.

No mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (LH), o produto obtém-se por reacção entre duas ou mais espécies adsorvidas em equilíbrio térmico com a superfície. A reacção é incentivada pela energia térmica fornecida pela superfície.

Com base nestes dois mecanismos podem obter-se equações modelo, e comparando os seus resultados com os experimentais, concluir-se qual o que se aplica ao caso em estudo.



**Figura 2.7** – Mecanismos Catalíticos: **A**, Mecanismo de Eley-Rideal; **B**, Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood.

Em ambos os casos existe adsorção química antes da reacção. A adsorção química pode ser dissociativa ou não dissociativa, consoante se observem quebra de ligações químicas iniciais ou não, sendo que este é considerado o passo limitante da reacção. Se se tratar de adsorção dissociativa, o mecanismo poderá ser directo ou mediado por um precursor.

No primeiro caso, a molécula da fase gasosa ou líquida dissocia-se ao colidir com a superfície metálica sólida. Este processo será o dominante quando a energia translacional da molécula for elevada. No segundo caso, tem-se uma colisão inelástica com os átomos da superfície, em que a molécula dissipa energia suficiente para ser adsorvida fisicamente. Atravessando uma pequena barreira química, a molécula passa rapidamente para o estado de adsorção química. Se a atracção entre a molécula e a superfície for fraca, pode dar-se o caso de a molécula desadsorver antes de dissociar-se.

No processo dissociativo, a molécula pode difundir através da superfície, devido à agitação dos átomos desta, até encontrar um centro reactivo, como um degrau, onde se promove a dissociação.

**Referências:**

- [1] R.Chang, *Química*, 5ª Ed., McGraw-Hill, 1994
- [2] D. F. Shriver, P. W. Atkins, C. H. Langford, *Inorganic Chemistry*, 2<sup>nd</sup> Ed., Oxford University Press, 1994
- [3] R. E. White, J. O'M. Brockis, *Modern Aspects of Electrochemistry*, nº16, Plenum Press, New York and London, 1986
- [4] E. A. Wood, *Crystal Orientation Manual*, Columbia University Press, 1963
- [5] M. A. Van Hov, G. A. Somorjai, *Surf. Sci.*, **92**, 489 (1980)
- [6] V. Fock, *Z. Phys.*, **61** 126 (1930)
- [7] R. I Masel, *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*, John Wiley and Sons Inc., 1996
- [8] J. M. Thomas, W. J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, VCH Publications, Weinheim, Germany, 1997

### **Capítulo 3: Metodologias Teóricas**

O mistério eterno do Mundo é a sua compreensibilidade.

*Albert Einstein*

A equação de Schrodinger não permite soluções analíticas para sistemas multielectrónicos. Isto coloca graves problemas a nível teórico e computacional quando se estudam sistemas deste tipo.

Existem actualmente três tipos de abordagens quânticas<sup>1</sup> para se calcular propriedades moleculares, os métodos *ab initio*, os métodos semi-empíricos, e os métodos baseados na Teoria do Funcional de Densidade (DFT).

Os métodos *ab initio* delineam o cálculo das interações entre todas as partículas com base nas leis fundamentais da Física clássica. A complexidade dos sistemas moleculares de maiores dimensões obrigou à introdução de simplificações nos métodos *ab initio*, surgindo o grupo de métodos semi-empíricos como resultado. Nos métodos semi-empíricos tratam-se explicitamente apenas os electrões de valência e as suas respectivas orbitais, sendo também incluídas simplificações de tal maneira que seja possível obter-se concordância ou com os resultados experimentais ou com os métodos *ab initio*.

Os métodos DFT surgiram da necessidade de se tratar a correlação electrónica numa forma mais rápida, em especial para sistemas moleculares de grandes dimensões.

Conjuntamente com estes métodos, e devido ao rápido desenvolvimento no hardware e software, outra classe de métodos, como as técnicas de simulação computacional, têm vindo a afirmar-se como instrumentos poderosos para o estudo científico. No que respeita às técnicas de simulação, essas podem dividir-se em dois grandes grupos: as que utilizam o método de Monte Carlo, e as que utilizam o método de Dinâmica Molecular. O primeiro é um método estocástico e o segundo um método determinístico. Existem ainda métodos híbridos que aplicam simultaneamente as duas técnicas de simulação, além de outros que envolvem tanto técnicas de simulação como métodos quânticos.

Teoricamente, torna-se possível reproduzir o comportamento dinâmico de reacções e processos através de um modelo computacional.

No presente estudo somente foram utilizados métodos DFT, sendo assim, estes serão os únicos métodos aqui abordados. Far-se-á, igualmente, uma introdução às funções de base em geral, e em particular, àquelas que foram utilizadas nos cálculos deste trabalho.

### 3.1 Teoria do Funcional de Densidade

O princípio da Teoria do Funcional de Densidade assenta na ideia de que a energia de um sistema electrónico pode ser descrita em termos da probabilidade de densidade electrónica  $\rho$ . A energia electrónica  $E$ , é um funcional de densidade electrónica, designando-se por  $E[\rho]$ . Neste funcional uma dada função  $\rho(r)$  corresponde a uma única energia<sup>1</sup>. Este método é, em tudo, semelhante à resolução da equação de Schrodinger, donde resulta que tem uma teoria igualmente detalhada na descrição da estrutura electrónica e propriedades da matéria.

Os princípios fundamentais desta teoria surgiram nos anos vinte com Thomas, Fermi, e Dirac<sup>2-6</sup>. No entanto, apesar de os autores terem chegado a relações importantes e formalismos úteis, não obtiveram resultados práticos. Somente em 1964, com a publicação dos teoremas de Hohenberg e Kohn<sup>7</sup>, e em 1965, com a derivação do conjunto de equações monoelectrónicas das quais se pode obter a densidade electrónica (teoria de Kohn-Sham<sup>8</sup>), se tornou a desenvolver e a aplicar este método.

A necessidade de se conhecer a forma exacta de  $T[\rho]$  deixa de ser problema, após a introdução de  $N$  orbitais que possibilitam uma aproximação indirecta a este funcional. Por conveniência, define-se a expressão de energia cinética do estado fundamental antes de qualquer desenvolvimento do método,

$$T = \sum_i^N n_i \langle \psi_i | -1/2 \nabla^2 | \psi_i \rangle \quad (3.1)$$

onde  $\psi_i$  e  $n_i$  são, respectivamente, as orbitais de spin, e os seu números de ocupação, com  $0 \leq n_i \leq 1$ .

De acordo com a teoria de Hohenberg-Kohn,  $T$  é um funcional da densidade electrónica num ponto particular de espaço  $r$ :

$$\rho(r) = \sum_i^N n_i |\psi_i(r)|^2 \quad (3.2)$$

Kohn e Sham desenvolveram a teoria usando fórmulas acessíveis como:

$$T_{KS}[\rho] = \sum_i^M \langle \psi_i | -1/2 \nabla^2 | \psi_i \rangle \quad (3.3)$$

e

$$\rho(r) = \sum_i^M |\psi_i(r)|^2 \quad (3.4)$$

sendo estas equações um caso particular de 3.1 e 3.2, em que  $n_i = 1$  para  $M$  orbitais, e  $n_i = 0$  para as restantes; estas representações de energia cinética e densidade descrevem um sistema de  $M$  electrões, cujas interacções são nulas.

Em analogia com a definição de Hohenberg-Kohn do funcional de densidade universal  $F_{HK}[\rho]$ , Kohn e Sham desenvolveram um sistema de referência sem interacções, com o hamiltoniano:

$$H_{KS} = \sum_i^M (-1/2 \nabla^2) + \sum_i^M v_{KS}(r_i) \quad (3.5)$$

no qual não existem termos de repulsão electrão-electrão, e para o qual a densidade do estado fundamental é exactamente  $\rho$ . Para este sistema, a função de onda do estado fundamental é definida pelo determinante de Slater

$$\Psi_{KS} = \frac{1}{\sqrt{M!}} \det [\psi_1 \psi_2 \dots \psi_M] \quad (3.6)$$

em que  $\psi_i$  são as funções correspondentes aos  $M$  valores próprios mais baixos do hamiltoniano para um único electrão  $h_{KS}$ .

Ou seja,  $\psi_i$  são as soluções das equações:

$$h_{KS} \psi_i = \left[ -1/2 \nabla^2 + v_{KS}(r) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (3.7)$$

ficando a energia cinética descrita em 3.3 como:

$$\begin{aligned} T_{KS}[\rho] &= \left\langle \Psi_{KS} \left| \sum_i^M (-1/2 \nabla_i^2) \right| \Psi_{KS} \right\rangle \\ &= \sum_i^M \left\langle \psi_i \left| 1/2 \nabla^2 \right| \psi_i \right\rangle \end{aligned} \quad (3.8)$$

A energia cinética  $T_{KS}[\rho]$  conduz a uma restrição indesejável de densidade. Daqui resulta que tem de existir um estado fundamental sem interações. Esta restrição poderá ser minorada se definirmos  $T_{KS}[\rho]$  para qualquer densidade derivada de uma função de onda antissimétrica. A quantidade  $T_{KS}[\rho]$  continua a não ser, por enquanto, o funcional exacto da energia cinética, mas uma sua componente. Temos, portanto:

$$F[\rho] = T_{KS}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (3.9)$$

onde

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_{KS}[\rho] + V_{xc}[\rho] \quad (3.10)$$

Na expressão 3.9,  $E_{xc}[\rho]$  é a energia de permuta-correlação, que contém a diferença entre  $T$  e  $T_{KS}$ , presumivelmente pequena, e o seu respectivo potencial.

O potencial químico  $\mu$  é, neste raciocínio, definido por:

$$\mu = v_{ef}(r) + \frac{\delta T_{KS}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (3.11)$$

O potencial efectivo  $v_{ef}(r)$  virá dado por:

$$\begin{aligned} v_{ef}(r) &= v(r) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \\ &= v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc}(r) \end{aligned} \quad (3.12)$$

sendo o potencial de permuta-correlação  $v_{xc}(r)$ :

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (3.13)$$

Com o tratamento de Kohn-Sham, a equação 3.11, sujeita à restrição  $M = \int \rho d\tau$ , é precisamente igual à obtida pela teoria convencional do funcional de densidade, quando aplicada a um sistema de electrões sem interacções, movendo-se num potencial externo  $v_{ef}(r) = v_{KS}(r)$ . Sendo assim, para um dado  $v_{ef}(r)$ , obtém-se  $\rho(r)$  que satisfaz 3.11 pela resolução das equações para cada electrão,

$$\left[ -1/2 \nabla^2 + v_{ef}(r) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (3.14)$$

e

$$\rho(r) = \sum_i^M |\psi_i(r)|^2 \quad (3.15)$$

O conjunto de equações 3.12 a 3.15 é denominado equações de Kohn-Sham, muito semelhantes às equações de Hartree-Fock. Com este formalismo  $v_{ef}(r)$  depende de  $\rho(r)$  através da equação 3.13; por conseguinte, as equações de Kohn-Sham têm de ser resolvidas iterativamente, usando o denominado método do campo auto-consistente (SCF). Começa-se por um dado  $\rho(r)$ , determina-se  $v_{ef}(r)$  pela expressão 3.12, e encontra-se um novo  $\rho(r)$  a partir das duas últimas equações, recalcula-se  $v_{ef}(r)$  e assim sucessivamente até se atingir de acordo com um critério prévio convergência nos resultados.

No entanto, como o termo  $E_{xc}[\rho]$  não é conhecido com exactidão, a resolução das equações, por muito aperfeiçoado que seja o método numérico, não permite obter os valores exactos de  $\rho$  e  $E$ . A procura de uma forma exacta para  $E_{xc}[\rho]$  tem encontrado grandes dificuldades, e constitui actualmente o maior desafio em toda a teoria dos funcionais de densidade.

A função  $E_{xc}[\rho]$  pode ser dividida em duas partes, uma de permuta e outra de correlação:

$$E_{xc} = E_x + E_c \quad (3.16)$$

Os termos  $E_x$  e  $E_c$  designam-se respectivamente de funcionais de permuta e funcionais de correlação.

A aproximação mais simples a  $E_{xc}[\rho]$  é a chamada aproximação da densidade local (*LDA*), a qual foi proposta por Kohn e Sham. Nesta aproximação, cada um dos funcionais  $E_x$  e  $E_c$  depende apenas da densidade electrónica  $\rho$  e ambos os funcionais se designam funcionais de densidade local:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = E_x^{LDA}[\rho] + E_c^{LDA}[\rho] \quad (3.17)$$

O funcional de permuta local,  $E_x^{LDA}$  é definido por:

$$E_x^{LDA} = -\frac{3}{2} \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int \rho^{\frac{4}{3}}(r) dr \quad (3.18)$$

Na literatura encontram-se definidas possíveis expressões para o funcional de correlação local. Algumas das mais conhecidas são o funcional de correlação local de Perdew<sup>14</sup>, e funcional de correlação local de Vosko, Wilk e Nusair<sup>15</sup>.

A aplicação da aproximação da densidade local a um átomo, molécula ou sólido consiste em admitir que a energia de permuta-correlação para um sistema com uma distribuição não uniforme de electrões pode ser obtida aplicando os resultados obtidos para uma nuvem gasosa de electrões uniformemente distribuídas, a porções

infinitesimais da distribuição electrónica não uniforme, e depois somando as contribuições individuais de cada uma dessas porções infinitesimais. A aproximação *LDA* aplica-se com sucesso a sistemas nos quais a densidade electrónica varie lentamente em função das coordenadas espaciais. Porém para sistemas com densidades electrónicas que variem bruscamente em função das coordenadas espaciais, como por exemplo no caso das moléculas, os resultados obtidos pelo método *LDA* são pouco credíveis.

Uma maneira de melhorar a qualidade da aproximação a  $E_{xc}$  consiste em tornar o funcional de permuta  $E_x$ , e o funcional correlação  $E_c$ , ambos dependentes não só da densidade electrónica  $\rho$ , mas também do gradiente dessa densidade,  $\nabla\rho$ . Obtém-se assim os chamados potenciais de gradiente corrigido. Potenciais de gradiente corrigido são potenciais que dependem simultaneamente de  $\rho$  e  $\nabla\rho$ .

Entre os vários funcionais de permuta de gradiente corrigido desenvolvidos nas últimas décadas, aquele que é actualmente um dos mais usados é o funcional de Becke<sup>9</sup>:

$$E_x^{Becke88} = E_x^{LDA} - \gamma \int \frac{\rho^{\frac{4}{3}} \chi^2}{(1 + 6\gamma \sinh^{-1} x)} d^3r \quad (3.19)$$

O funcional de Becke consiste numa correcção ao funcional de permuta local *LDA*, permitindo corrigir muitas deficiências do funcional  $E_x^{LDA}$ .

Na literatura encontram-se igualmente definidas possíveis expressões para o funcional de correlação de gradiente corrigido. Uma das mais usadas é o funcional de correlação de Lee, Yang e Parr<sup>10</sup>,  $E_c^{LYP}$ .

Os métodos DFT puros são definidos através da combinação de um funcional de permuta com um funcional de correlação. Por exemplo, o funcional *BLYP* combina o funcional de permuta do gradiente corrigido de Becke (*B*), com o funcional de correlação de gradiente corrigido de Lee, Yang, e Parr (*LYP*).

Os métodos DFT híbridos são definidos através da combinação do termo de permuta Hartree-Fock, que traduz a interacção de permuta entre electrões com spins iguais com o funcional de permuta-correlação da Teoria dos Funcionais de Densidade. Actualmente os funcionais híbridos mais usados são os funcionais desenvolvidos por Becke.

Os funcionais híbridos de Becke têm a forma geral:

$$E_{xc}^{\text{hib}} = C_{HF}E_x^{\text{HF}} + C_{DFT}E_x^{\text{DFT}} \quad (3.20)$$

Nesta expressão,  $C_{HF}$  e  $C_{DFT}$  são constantes. Por exemplo, o funcional híbrido de Becke com três parâmetros ( $B3LYP$ ),  $E_{xc}^{B3LYP}$ , pode ser definido pela expressão:

$$E_x^{\text{LDA}} + C_0(E_x^{\text{HF}} - E_x^{\text{LDA}}) + C_x E_x^{\text{B88}} + E_c^{\text{VWN3}} + C_c(E_c^{\text{LYP}} - E_c^{\text{VWN3}}) \quad (3.21)$$

Nesta expressão,  $C_0 = 0.20$ ,  $C_x = 0.72$  e  $C_c = 0.81$ . Como esta expressão revela, o método híbrido  $B3LYP$  inclui uma mistura dos termos de permuta de Hartree-Fock ( $HF$ ) e  $DFT$ , associados com o funcional de correlação de gradiente corrigido por Lee *et al*<sup>10</sup>. De todos os funcionais recentes, o  $B3LYP$  continua a ser o mais popular até à data uma vez que a sua performance global é extremamente elevada.

### 3.2 Aproximações e Bases

A utilidade do modelo DFT só existirá se conseguirmos um boa aproximação de  $E[\rho]$ . Este trabalho utiliza o funcional híbrido  $B3LYP$ , que combina o factor de permuta de Hartree-Fock com um funcional de permuta-correlação da DFT. O funcional de permuta usado será o de Becke<sup>9</sup>, com três parâmetros, que inclui uma correção com gradiente da densidade, abreviado por  $B$ , e o funcional de correlação utilizado, o funcional corrigido com o gradiente proposto por Lee, Yang e Parr<sup>10</sup>, abreviado por  $LYP$ . O modelo  $B3LYP$  é redefinido, numa expressão equivalente a 3.21 como:

$$E_x^{B3LYP} = (1-a)E_x^{LSDA} + aE_x^{\text{HF}} + b\Delta E_x^{\text{B88}} + (1-c)E_c^{LSDA} + c\Delta E_c^{\text{LYP}} \quad (3.22)$$

onde  $a$ ,  $b$ , e  $c$  são parâmetros ajustados empiricamente.

As orbitais moleculares  $\psi_i$  no tratamento de Kohn-Sham são expressas por combinações lineares de um conjunto de  $N$  funções de base  $\chi_\mu$ :

$$\psi_i = \sum_{\mu}^N c_{\mu i} \chi_{\mu} \quad (3.23)$$

Ao escolher-se um conjunto de funções de base  $\{\chi_\mu\}$ , o tamanho  $N$  da expansão e a natureza das funções  $\chi_\mu$  precisa de ser considerada. Na prática, a escolha do tamanho e da natureza do conjunto de funções de base depende sempre de um compromisso entre a exactidão dos resultados obtidos e o tempo computacional necessário para obter esses resultados.

Actualmente em cálculos *DFT* (ou *ab initio*) é muito comum usar-se como funções de base, funções atómicas do tipo gaussiano, constituídas por uma potência inteira de  $x$ ,  $y$  e/ou  $z$  multiplicada por  $\exp(-\alpha r^2)$ , em que  $\alpha$  é um parâmetro que determina a extensão radial da função:

$$x^a y^b z^c \exp(-\alpha r^2) \quad (3.24)$$

Estas funções também podem ser representadas em coordenadas esféricas na seguinte forma:

$$\chi_{n,l,m}^{GTO}(r, \theta, \varphi) = N r^{n-1} \exp(-\gamma r^2) Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (3.25)$$

A grande vantagem das funções gaussianas reside no facto de o produto de duas gaussianas poder ser expresso como uma única gaussiana, centrada num ponto intermédio localizado ao longo da linha que une os centros de duas gaussianas iniciais. Este facto facilita muito o cálculo dos integrais bielectrónicos a vários centros.

A principal desvantagem do uso das funções gaussianas reside no facto de uma função gaussiana isoladamente ter perto do núcleo um comportamento pouco satisfatório. Este facto obriga a que cada função de base  $\chi_\mu$  tenha de ser representada como uma combinação linear de duas ou mais funções gaussianas:

$$\chi_\mu = \sum_i^L d_{\mu i} \chi_i(\alpha_{\mu i}) \quad (3.26)$$

Nesta expressão os coeficientes  $d_{\mu i}$  são fixos, as funções  $\chi_i$  designam-se gaussianas primitivas, e as funções  $\chi_\mu$  designam-se gaussianas contraídas.

O nível menos rigoroso de cálculos DFT ou *ab initio* envolve o uso de bases mínimas, onde cada orbital atômica dos níveis ocupados é representada por uma única gaussiana contraída. Neste contexto, as bases do tipo duplo zeta, em que cada orbital atômica é representada por duas gaussianas contraídas, são as mais usadas. As bases do tipo triplo zeta, em que cada orbital atômica é representada por três gaussianas contraídas são menos comuns.

O ideal seria representar as orbitais-spin como um conjunto infinito de funções de base, ou seja, completo, mas dada a inviabilidade disso, utiliza-se um número finito de funções de base e de uma forma que facilite o cálculo dos integrais.

Para minimizar este inconveniente, agruparam-se várias gaussianas primitivas, reduzindo-se o número de coeficientes variacionais a determinar, que se designam por gaussianas contraídas. Se os coeficientes forem os adequados ganha-se tempo de cálculo computacional com pouca perda de precisão<sup>11</sup>.

Além das funções do tipo Gaussiano (GTO), também existem as funções de base atômica do tipo Slater (STO). Apesar das orbitais do tipo Slater possuírem um comportamento adequado junto ao núcleo e a longas distâncias, só são aplicadas a átomos e moléculas lineares, uma vez que o cálculo de integrais bielectrónicos a vários centros não é eficiente.

A base de funções atômicas usada neste trabalho, para átomos não metálicos é a base 6-31G\*\*. Nesta base, as orbitais de camada *s* interiores são representadas por três funções, com carácter interior e exterior. O primeiro asterisco, significa a adição de um conjunto completo de funções de polarização gaussianas do tipo *d* para cada átomo do segundo período presente no sistema em estudo, e o segundo asterisco, a adição de um conjunto de gaussianas do tipo *p* a cada um dos átomos de hidrogénio.

Para descrever os átomos metálicos, usaram-se as bases LANL2DZ e LANL2MB, na qual os electrões das camadas interiores são tratados de um modo aproximado, por meio dos pseudo potenciais desenvolvidos por Hay e Wadt<sup>12</sup>. A base LANL2DZ é do tipo duplo zeta de valência, na qual cada uma das orbitais de valência, *ns*, *np*, *nd* e  $(n + 1)s$  é representada por duas gaussianas. Esta base foi utilizada para os átomos metálicos mais próximos do radical hidroxilo. A base LANL2MB é uma base mínima de valência, na qual cada uma das orbitais de valência *ns*, *np*, *nd* e  $(n + 1)s$  é representada por uma gaussiana, e foi utilizada para os restantes átomos metálicos.

**Referências:**

- [1] P. W. Atkins, *Molecular Quantum Mechanics*, 3<sup>rd</sup> Ed., Oxford University Press, New York, 1997
- [2] L. H. Thomas, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, **23**, 542 (1927)
- [3] E. Fermi, *Rend. Accad. Lincei.*, **6**, 602 (1927)
- [4] E. Fermi, *Z. Phys.*, **48**, 73 (1928)
- [5] P. A. Dirac, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, **26**, 376 (1930)
- [6] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B*, **136**, 864 (1964)
- [7] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A*, **140**, 1133 (1965)
- [8] A. S. S. Pinto, *Métodos de Modelação Computacional*- relatório da disciplina de Mestrado-Química Computacional, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, 2003
- [9] A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, **38**, 3098 (1988)
- [10] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B*, **37**, 785 (1988)
- [11] Gaussian 98, Revision A.11.2, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrewski, J. A. Montgomery, Jr, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Menucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, N. Rega, P. Salvador, J. J. Dannenberg, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian Inc, Pittsburgh PA (2001)
- [12] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, 5<sup>th</sup> Ed., Prentice Hall, New York, 2000
- [13] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, **82**, 270 (1985)
- [14] J. P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B*, **37**, 785 (1981)
- [15] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Canad. J. Phys.*, **58**, 1200 (1980)



#### Capítulo 4: Adsorção da espécie OH em Superfícies de Ouro

A experiência nunca erra, é tão-só o vosso julgamento que erra ao prometer a si mesmo resultados que não decorrem das vossas experiências.

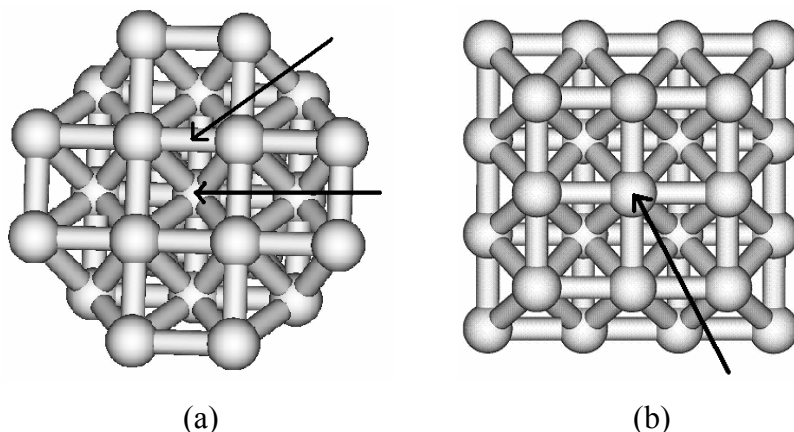
Leonardo da Vinci

No estudo feito considerou-se, além da optimização da distância da molécula OH à superfície, a optimização da direcção do eixo molecular OH relativamente à superfície do cluster. Em todos os casos utilizou-se a técnica de *counterpoise* (CP) para calcular a energia final de adsorção e classificar os locais de adsorção de acordo com a preferência energética. Por sistematização, todos os clusters são formados por vinte e cinco átomos de ouro, sendo a sua disposição espacial escolhida de modo a representar-se com o máximo de simetria possível os sites de adsorção nas várias superfícies.

##### 4.1 Clusters Usados na Modelação das Superfícies

A figura 4.1 mostra os clusters usados nos cálculos envolvendo a superfície Au(100). Em a) estão assinalados os seus sites de adsorção *bridge* e *hollow*. Chama-se a atenção que no caso do site *bridge* não se conseguiu a simetria ideal, podendo existir efeitos fronteira. Em b) está assinalado o site *top*. Neste segundo cluster, consegue-se simetria para o site de adsorção e não existem efeitos fronteira expressivos.

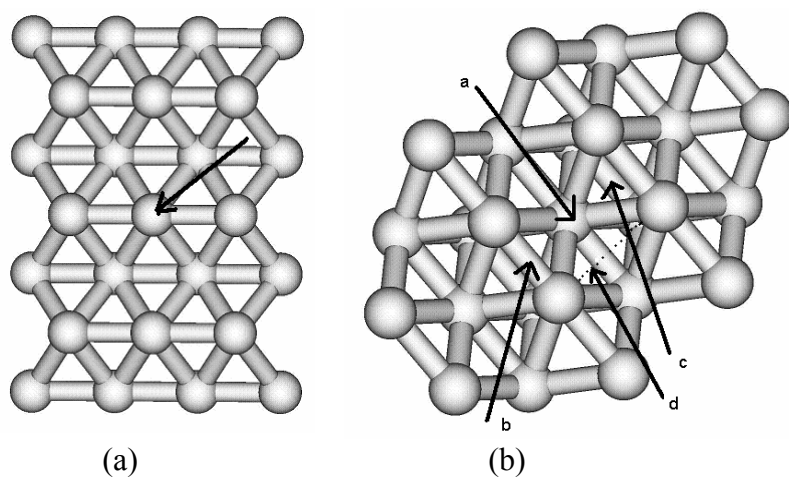
**Figura 4.1-** Sites de adsorção possíveis para a superfície Au(100): (a) Bridge e Hollow; (b) Top.



Para a superfície Au(110) existem cinco sites possíveis de adsorção: *top*, *shortbridge*, *longbridge*, *hollow 3-fold* e *hollow 4-fold*. Estão esquematizados na figura 4.2, com imagens dos clusters usados nos cálculos envolvendo a superfície Au(110). A distinção entre *hollow 4-fold* e *hollow 3-fold*<sup>1</sup>, não definida até agora, consiste no facto

de o local de adsorção no site *hollow 4-fold* estar rodeado por quatro átomos de ouro, enquanto que no site *hollow 3-fold* o local de adsorção está rodeado por três átomos de ouro. Estas designações estão de acordo com a sistematização usual para esta superfície. Note-se que estes sites *hollow* não são iguais aos *hollow fcc* e *hcp* da superfície Au(111) (vide figuras 4.2 (b) e 4.3).

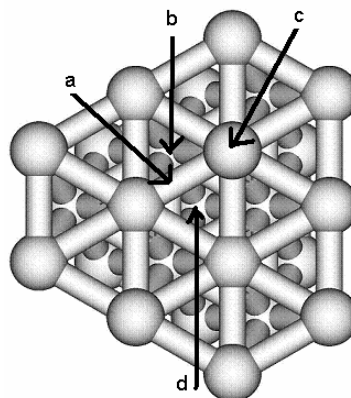
Novamente neste cluster surge o perigo de efeitos fronteira para todos os sites com excepção do *top* e do *hollow 4-fold*, nos quais os possíveis efeitos não devem ser muito expressivos.



**Figura 4.2-** Sites de adsorção na superfície Au(110): (a) Top; (b) **a:** hollow 4-fold; **b:** shortbridge; **c:** hollow 3-fold; **d:** longbridge.

Finalmente, os locais de adsorção da superfície Au(111) estão esquematizados na figura 4.3. Nesta superfície existem quatro locais possíveis de adsorção: *top*, *bridge*, *hollow fcc* e *hollow hcp*. Todos estes sites foram previamente definidos no capítulo dois do presente trabalho.

**Figura 4.3-** Sites de adsorção na superfície Au(111): **a:** bridge; **b:** hollow hcp; **c:** top; **d:** hollow fcc.



A energia de adsorção,  $\Delta E_{ads}$ , foi calculada pela seguinte expressão:

$$\Delta E_{ads} = E_{ad-clust} - E_{clust}^{CP} - E_{ad}^{CP} \quad (4.1)$$

na qual  $E_{ad-clust}$ , representa a energia otimizada do conjunto adsorvante-molécula adsorvida,  $E_{clust}^{CP}$  a energia do adsorvante com recurso à técnica counterpoise, e  $E_{ad}^{CP}$  a energia da molécula adsorvida com recurso à técnica counterpoise.

## 4.2 Adsorção de OH em Au(100)

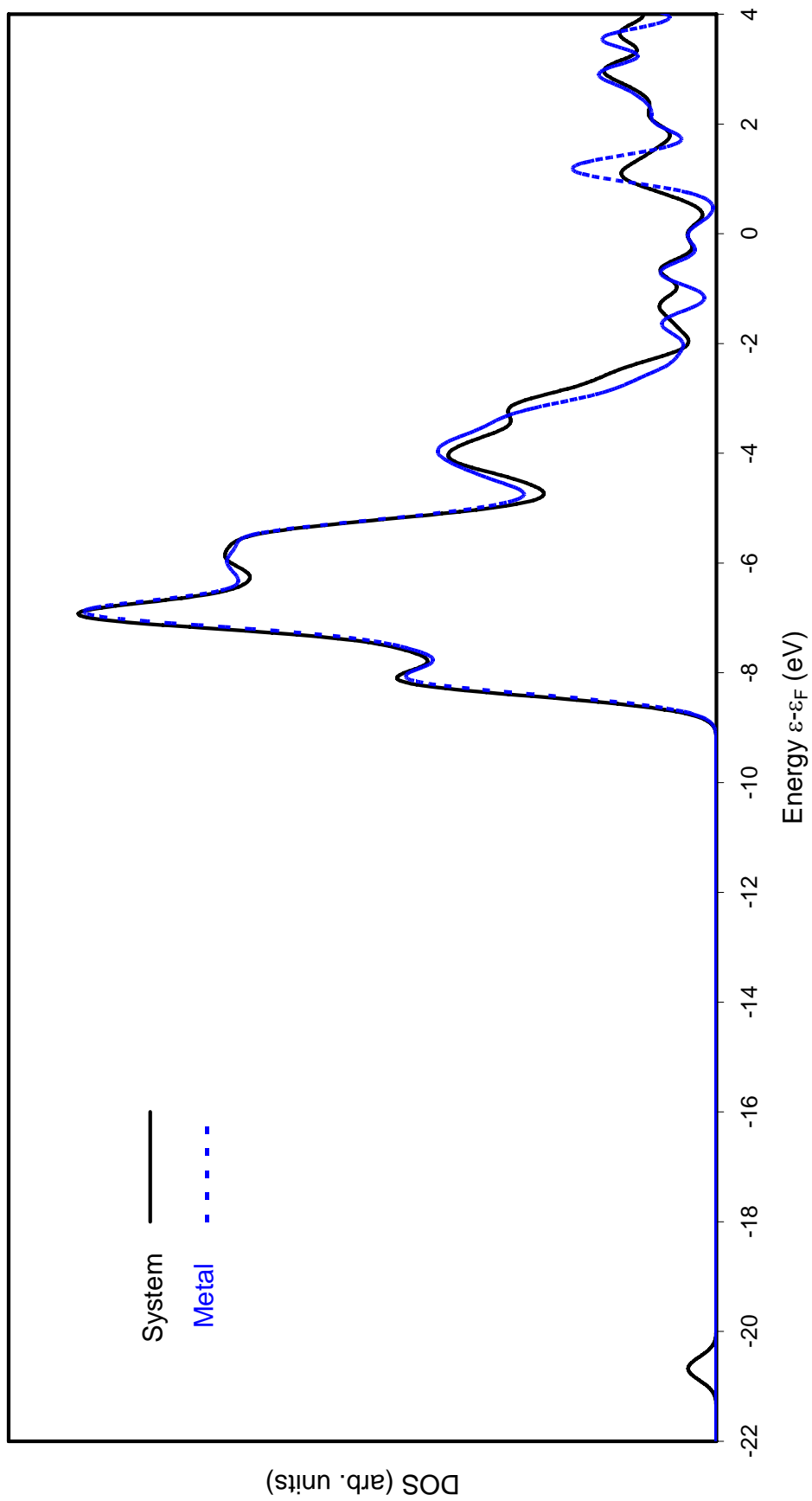
A tabela 1 apresenta os resultados obtidos para a superfície Au(100). Nela mostram-se a energia de adsorção calculada, assim como as respectivas energias counterpoise e geometrias otimizadas. O site com energética mais favorável é o *bridge*. Tal como se referiu, foi otimizado o ângulo entre a superfície e o eixo molecular OH, além da distância O-superfície. Inicialmente, optou-se por considerar o eixo molecular OH como sendo sempre perpendicular à superfície, tal como no estudo para a adsorção de OH em superfícies de prata<sup>1</sup>, mas concluiu-se que tal era uma restrição desnecessária pois que a sua optimização conduzia a uma estabilização adicional. A distância entre o oxigénio e o hidrogénio constituintes do hidroxilo manteve-se sempre igual a 0.9752 Å, isto é, igual ao seu valor experimental. A energia de adsorção para o site de adsorção mais estável, o *bridge*, é de -1.85 eV, com uma distância entre o átomo de oxigénio e a superfície de 1.77 Å. Neste site, a adsorção dá-se quando o eixo entre o oxigénio e o hidrogénio do radical forma um ângulo de 110° com a superfície na direcção hollow. A adsorção encontra-se dentro dos níveis energéticos de uma quimioadsorção. Além disso, como se pode ver pela carga efectiva de Mulliken, a interacção do OH com Au(100) envolve transferência de carga entre a superfície e a espécie adsorvida, provindo a maior parte dessa dos átomos de Au mais próximos do site de adsorção.

Estes resultados não coincidem com os resultados obtidos teoricamente para a prata, Ag(100)<sup>1</sup>, nem com os resultados determinados para o níquel, Ni(100)<sup>2</sup>, para os quais foi proposto o site *hollow* como site mais estável. No entanto, nesses estudos não foi utilizada a técnica de counterpoise para obtenção da energia final e a optimização foi restrita. Também se salienta que, no presente trabalho, a diferença de energia entre o *hollow* e o *bridge* não é muito significativa, especialmente se tivermos em conta que é de esperar efeitos fronteira no caso do *bridge*. No entanto, é possível que o comportamento do ouro não seja semelhante ao da prata, tal como é sugerido no trabalho efectuado por Hu e Nakatsuji<sup>1</sup>. Tal como veremos à frente, existem outros factores que permitem explicar as diferenças do comportamento adsorptivo ao longo de um grupo da Tabela Periódica.

**Tabela 1: Resultados obtidos para a superfície Au(100)**

Site	TOP	BRIDGE	HOLLOW
Caracterização do Cluster	2 layers (9+16)	3 layers (12+9+4)	3 layers (12+9+4)
Discriminação Atômica nos Cálculos	9DZ+16MB	8DZ+17MB	10DZ+15MB
$E_{ad-clust}$ (hartree)	-1850.07	-1749.34	-1850.19
$E_{ad}^{CP}$ (hartree)	-75.74	-75.74	-75.74
$E_{clust}^{CP}$ (hartree)	-1774.30	-1673.54	-1774.39
$\Delta E_{ads}$	-0.88 eV	-1.85 eV	-1.68 eV
$D_{o-surf}$ (Å)	2.12	1.77	1.42
Ângulo surf-O-H (°) Orientação	105 direcção hollow	110 direcção hollow	180 direcção bridge
Distância O-Au mais próximo (Å)	4.29	4.65	4.45
Cargas de Mulliken OH	-----	-0.18e	-----
Número de átomos Au mais próximos do OH	1	2	4
Ordem de estabilidade	3	1	2

Na figura 4.4 encontram-se representadas as densidades de estado totais do sistema  $OH_{bridge}/Au(100)$  e do metal Au(100) livre. Note-se que o nível de energia de Fermi do sistema foi colocado como a origem da escala de energia.



**Figura 4.4-** Comparação entre a densidade de estados (DOS) do sistema total OH<sub>bridge</sub>-Au(100) e do metal isolado.

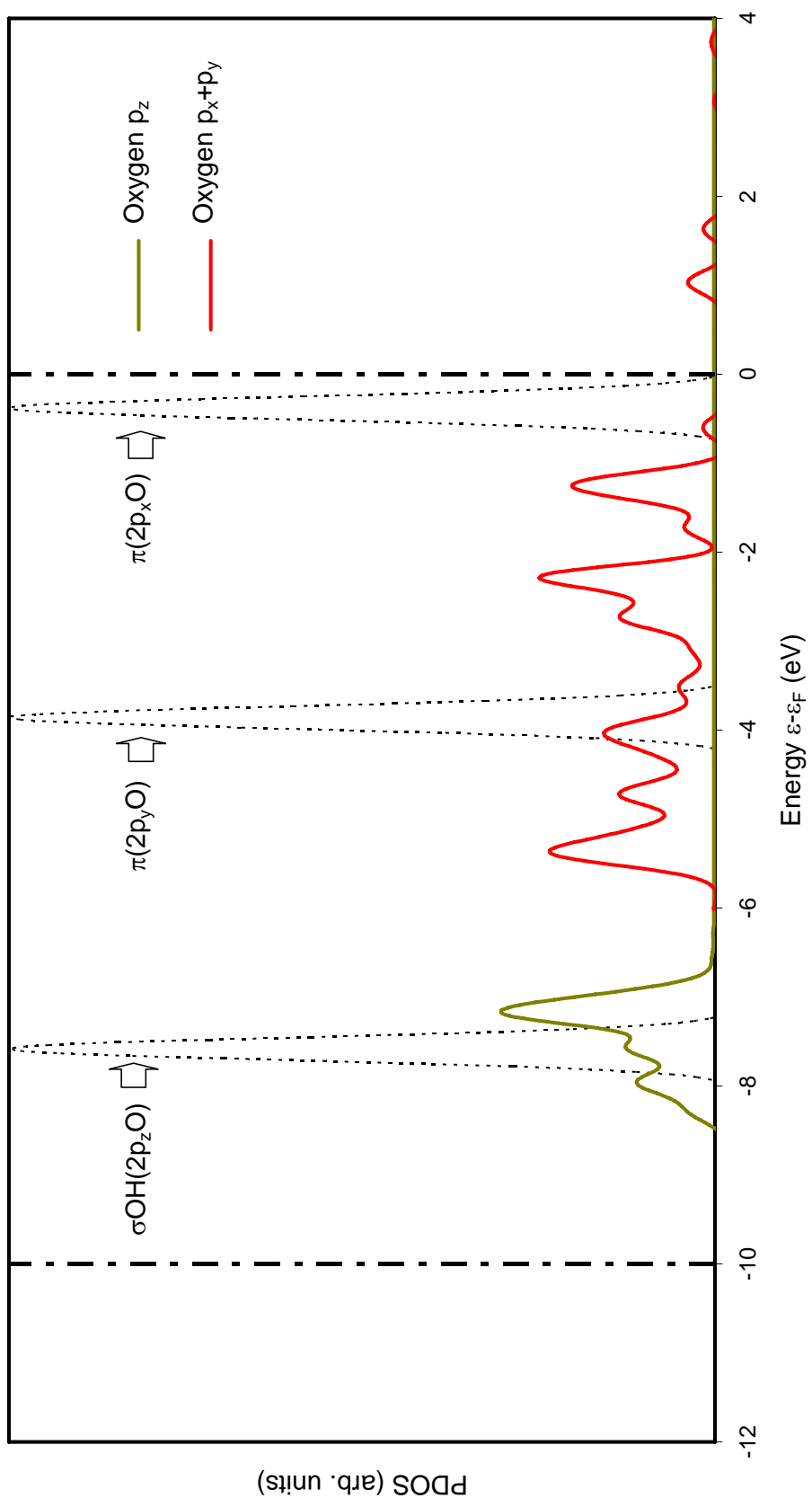
A curva contínua a preto representa o sistema metal-adsorvato, enquanto que a curva azul pontilhada representa o metal livre. A energias baixas, e ainda mais baixas não representadas, é nítido que não existem interações substrato-adsorvato. Ou seja, os estados mantêm as mesmas características que as do radical hidroxilo isolado ou do metal livre. Um exemplo disso é a banda na zona entre -22 a -20 eV, que corresponde ao radical livre.

As diferenças entre a superfície livre e o sistema são evidenciadas pela inequivalência entre as duas curvas de densidade de estados, e são devidas às interações com o adsorvato. Notam-se diferenças mais pronunciadas entre -2eV e +2eV, que é a área circundante ao nível de energia de Fermi. Também é possível observar-se um alargamento das bandas do sistema em relação às do metal livre entre -2eV e o nível da energia de Fermi. Da análise do gráfico, conclui-se que a banda *d* do metal se situa na zona entre 0 a -10 eV.

Na figura 4.5 encontram-se representadas a projecção de densidade de estados (PDOS) do hidroxilo adsorvido no site bridge da superfície Au(100), assim como a densidade de estados (DOS) do hidroxilo livre. As duas rectas verticais pontilhadas em 0 eV e -10 eV representam o limite da energia da banda *d* do ouro. A comparação das duas curvas, PDOS e DOS, permite inferir quais as orbitais do radical que mais participam na interacção com o metal aquando da adsorção, bem como as modificações que essas sofrem.

A orbital assinalada como  $\pi$  ( $2p_xO$ ) é constituída praticamente pela orbital atómica  $2p_x$  do oxigénio, e corresponde a uma orbital não ligante do radical que, quando em fase gasosa, se encontra parcialmente preenchida<sup>3</sup>. Por outro lado, a orbital assinalada como  $\pi$  ( $2p_yO$ ), que corresponde essencialmente à orbital atómica  $2p_y$  do oxigénio, é também uma orbital não ligante do radical livre mas que se encontra completamente preenchida. Fruto da adsorção, estas duas orbitais misturam-se e tornam-se mais abrangentes, notando-se que a altura das suas bandas diminui e varre uma maior gama de energias (*vide* PDOS). Daqui resulta a forte energia de adsorção característica deste site para esta superfície. A orbital  $\sigma$  ( $2p_zO$ ), que corresponde praticamente à orbital atómica  $2p_z$  do oxigénio, desloca-se para energias mais elevadas, na proximidade dos -7eV, devido à interacção com a banda *d* do ouro.

De salientar ainda que a ordem das orbitais moleculares do radical livre se mantém na molécula adsorvida (primeiro a  $\sigma$  seguida das  $\pi$ ).



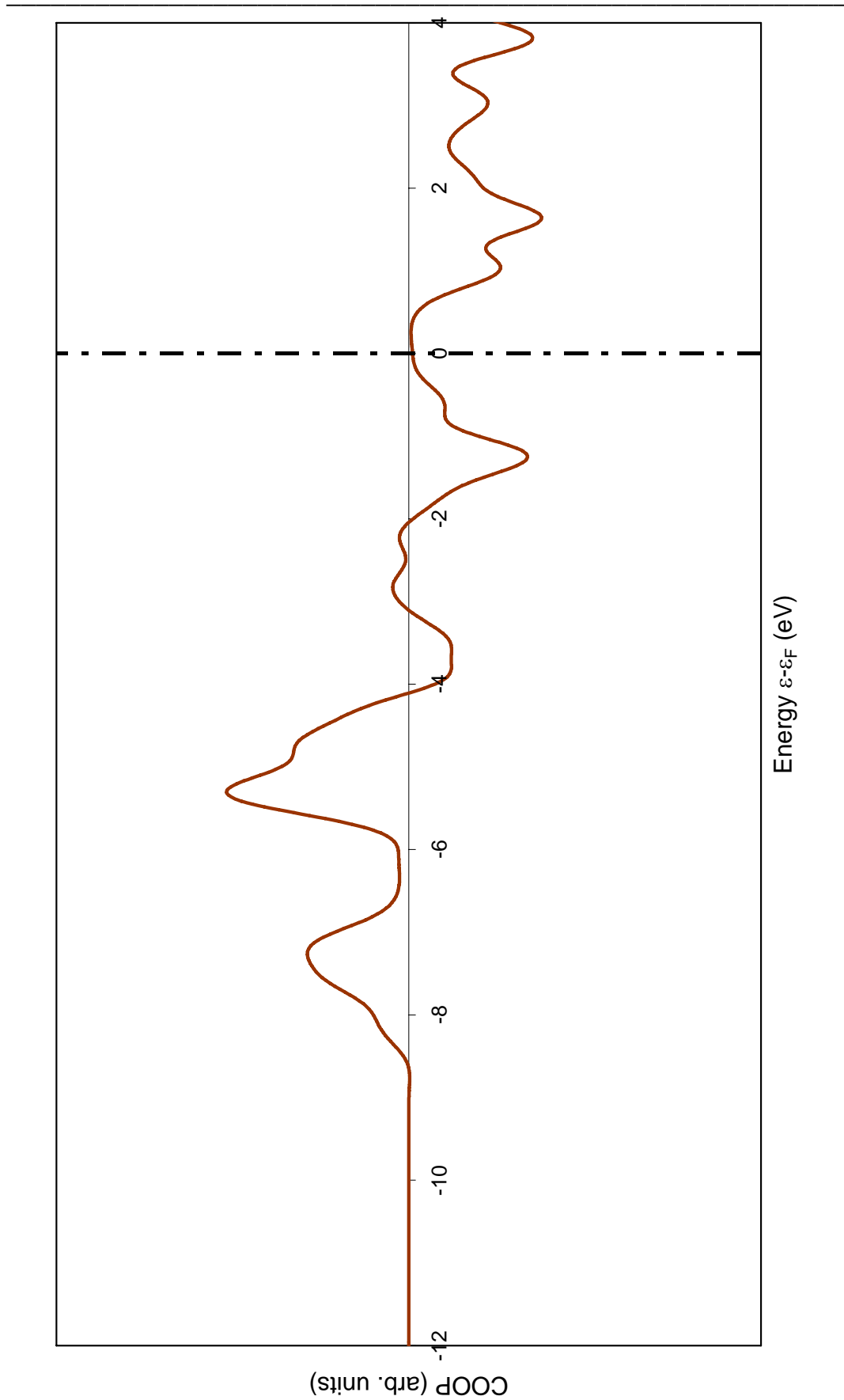
**Figura 4.5-** Comparação entre a projecção da densidade de estados (PDOS) do OH adsorvido no site bridge do metal Au(100) com a do OH livre.

Podemos assumir, como Nørskov e colaboradores<sup>4,5</sup>, que as diferenças na ligação de adsorvatos com diferentes metais possam ser explicadas pelas características das suas interações com as bandas  $d$ . A ligação covalente devida à hibridação das orbitais torna-se mais forte quando existe uma diminuição do preenchimento da banda  $d$ , visto que tal evita a ocupação dos estados antiligantes em ressonância da molécula superficial. No entanto, tal como é sugerido na teoria alargada de Hückel, deve-se também ter em conta a ortogonalização das funções orbitais, um efeito que conduz à chamada *repulsão de Pauli*. O custo da energia de ortogonalização aumenta com a sobreposição entre os estados electrónicos do adsorvato e as bandas  $d$  metálicas.

Esta sobreposição aumenta à medida que se desce ao longo de uma grupo da tabela periódica, e diminui da esquerda para a direita ao longo de um mesmo período<sup>4</sup>. Consequentemente, espera-se uma repulsão de Pauli mais forte movendo-se na direcção do canto inferior esquerdo da Tabela Periódica. Esta competição entre a ligação covalente atractiva e a contribuição repulsiva de Pauli pode ajudar a explicar algumas tendências na energia de adsorção de adsorvatos simples nos metais. Comparando o ouro com o cobre e a prata, que pertencem ao mesmo grupo que o ouro, podemos esperar que a sobreposição atractiva exerça maior efeito no seu caso, que no caso da prata e do cobre.

Da análise do gráfico também é possível notar que as interações mais importantes ocorrem entre a banda  $d$  do metal e as orbitais  $\pi$  ( $2p_xO$ ) e  $\pi$  ( $2p_yO$ ) do radical hidroxilo. Em particular, estas orbitais moleculares misturam-se (*hibridam*) para interagir com o metal.

Na figura 4.6 encontra-se representada a população de sobreposição (COOP) entre as orbitais do radical OH absorvido e do metal Au(100) adsorvante. Os picos positivos e negativos da COOPs são bem nítidos e permitem concluir que as contribuições ligantes e antiligantes não se anulam na totalidade, existindo a presença de estados antiligantes desocupados acima do nível de Fermi. No entanto, a interação existente entre o adsorvato e o metal não é completamente ligante, como é sugerido pela existência também de estados antiligantes preenchidos abaixo do nível de Fermi.



**Figura 4.6-** População da sobreposição entre as orbitais do OH adsorvido e do metal Au(100) adsorvente.

### 4.3 Adsorção de OH em Au(110)

A tabela 2 apresenta resultados análogos aos obtidos anteriormente, mas agora para a superfície Au(110). Note-se que no caso do *hollow 3-fold*, foi necessário fixar o ângulo entre a superfície e o eixo molecular OH para manter a direcção de adsorção.

O site com energética mais favorável é, neste caso, o *shortbridge*. A energia de adsorção para o site de adsorção mais estável, *shortbridge*, é de -1.96 eV, com uma distância entre o átomo de oxigénio e a superfície de 1.70 Å. O eixo de ligação entre o oxigénio e o hidrogénio do hidroxilo faz um ângulo de 108° com a superfície, na direcção de um *hollow four-fold*.

No que respeita ao local preferencial de adsorção, há semelhança com a superfície Ag(110), pois que para essa também foi sugerido o site *shortbridge*<sup>1</sup>. As semelhanças acabam porém aí. Embora tenhamos feito cálculos para mais sites que o estudo da Ag(110)<sup>1</sup>, que analisou os sites *shortbridge*, *longbridge*, *hollow 4-fold* (considerou o *top* para este site apenas), e *hollow 3-fold*, mesmo assim seria razoável esperar uma semelhança de resultados visto a prata pertencer ao mesmo grupo do ouro.

No entanto, cálculos recentes<sup>6</sup>, utilizando um modelo periódico infinito de superfície para a adsorção do OH no ouro deram resultados semelhantes aos deste estudo, tanto no que respeita aos sites preferenciais de adsorção, como em relação às geometrias optimizadas. Como este modelo pode ser considerado mais fiável, no que respeita à representação da superfície, tal corrobora e torna mais verosímeis os resultados do presente trabalho!

Apesar disso, existem outras possibilidades que poderão explicar as discrepâncias nos resultados para além da metodologia usada. A tendência da sobreposição atractiva entre orbitais superar a repulsão de Pauli como factor preponderante na quimioadsorção de moléculas simples ao longo de um mesmo grupo deve ser tida em conta como uma possibilidade.

Na figura 4.6 encontram-se representadas as densidades de estado totais do sistema OH<sub>bridge</sub>/Au(110), e do metal Au(110) livre, com o nível da energia de Fermi colocado como a origem da escala de energia. Mais uma vez, a curva contínua preta representa o sistema metal-adsorvato, enquanto que a curva azul pontilhada representa o metal livre. Note-se de novo que a energias baixas (incluindo as não representadas), não ocorrem nenhuma interacções substrato-adsorvato. Isto é, os estados mantêm as mesmas características que as do radical hidroxilo isolado ou do metal livre.

**Tabela 2: Resultados para Au(110)**

Site	TOP	SHORT-BRIDGE	LONG-BRIDGE	HOLLOW 4-FOLD	HOLLOW 3-FOLD
Caracterização do Cluster	2 layers (9+16)	3 layers (12+9+4)	3 layers (12+9+4)	3 layers (12+9+4)	3 layers (12+9+4)
Discriminação Atômica nos Cálculos	7DZ+18MB	10DZ+15MB	8DZ+17MB	7DZ+18MB	10DZ+15MB
$E_{ad-clust}$ (hartree)	-1648.38	-1950.96	-1749.27	-1648.45	-1950.94
$E_{ad}^{CP}$ (hartree)	-75.74	-75.74	-75.74	-75.74	-75.76
$E_{clust}^{CP}$ (hartree)	-1572.59	-1875.15	-1673.60	-1572.68	-1875.17
$\Delta E_{ads}$ (eV)	-1.60	-1.96	-1.12	-1.02	-0.86
$D_{o-surf}$ (Å)	2.12 <sup>a</sup>	1.70	1.25	1.18	1.01
Ângulo surf-O-H (°) Orientação	105 direcção hollow-3	108 direcção hollow-4	118 direcção hollow-4	180 direcção up	156 *
Distância O-Au mais próximo (Å)	4.29	4.40	4.56	4.79	4.64
Cargas Mulliken OH	-----	-0.17e	-----	-----	-----
Número de átomos Au mais próximos do OH	1	2	2	4	3
Ordem de estabilidade	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>

\*ângulo fixo

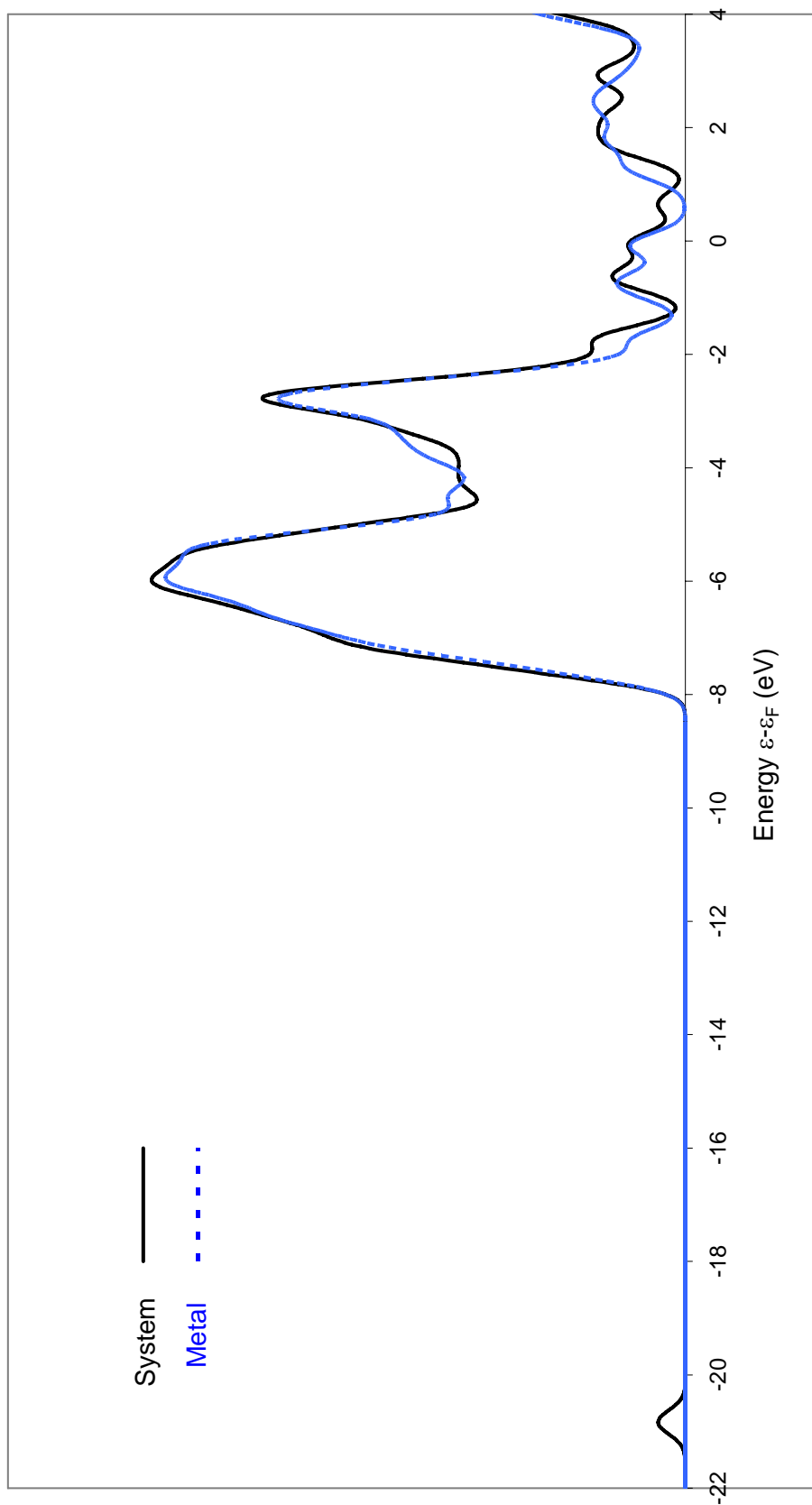
Por outro lado, as diferenças entre a superfície livre e o sistema, reflectidas pela inequivalência entre as duas curvas de densidade de estados, são devidas às interacções com o adsorvato. De novo, notam-se diferenças mais pronunciadas entre  $-2\text{eV}$  e  $+2\text{eV}$ , que é a área circundante ao nível de energia de Fermi. Também é possível observar-se um alargamento das bandas do sistema em relação às do metal livre entre  $-2\text{eV}$  e o nível da energia de Fermi. Pode ver-se ainda que a banda  $d$  desta superfície metálica também se situa entre  $0$  a  $-10\text{eV}$ .

Na figura 4.8 encontram-se representadas a PDOS do hidroxilo adsorvido no site *shortbridge* da superfície Au(110), assim como a densidade de estados do hidroxilo livre. As duas rectas verticais pontilhadas em  $0\text{eV}$  e  $-10\text{eV}$  representam o limite de energia da banda  $d$  nesta superfície metálica de ouro.

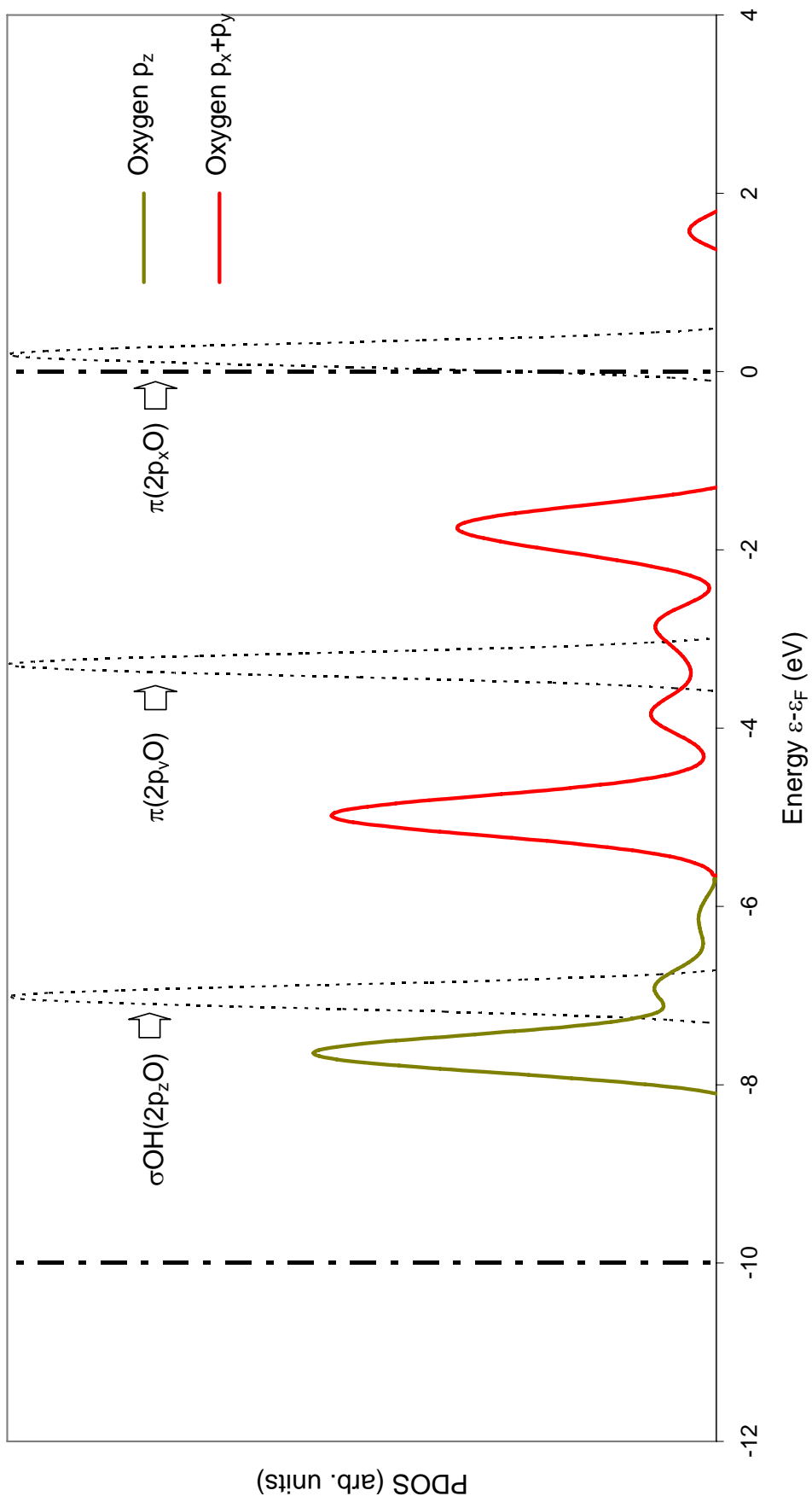
Tal como no caso anterior, as orbitais  $\pi$  são as orbitais que mais interagem com o metal e responsáveis pela forte energia de adsorção característica deste site para esta superfície. Do mesmo modo, a orbital  $\sigma$  ( $2p_z\text{O}$ ) do oxigénio desloca-se para energias mais baixas, na proximidade dos  $-8\text{eV}$ , fruto da sua interacção com a banda  $d$  do ouro. No entanto, esta mantém-se a níveis inferiores que as demais orbitais do radical. A notar ainda que o nível de Fermi deste sistema ( $-5.20\text{eV}$ ) é mais negativo que o do sistema anterior  $\text{OH}_{\text{bridge}}/\text{Au}(100)$  ( $-4.63\text{eV}$ ).

Da análise do gráfico também é possível notar que as interacções mais importantes são as que ocorrem entre a banda  $d$  do metal e as orbitais  $\pi$  ( $2p_x\text{O}$ ) e  $\pi$  ( $2p_y\text{O}$ ) do radical hidroxilo. A comparação da PDOS do OH adsorvido no site *shortbridge* do metal Au(110) com a DOS do OH livre, mostra como estas são as orbitais do radical que mais se alteram aquando da adsorção.

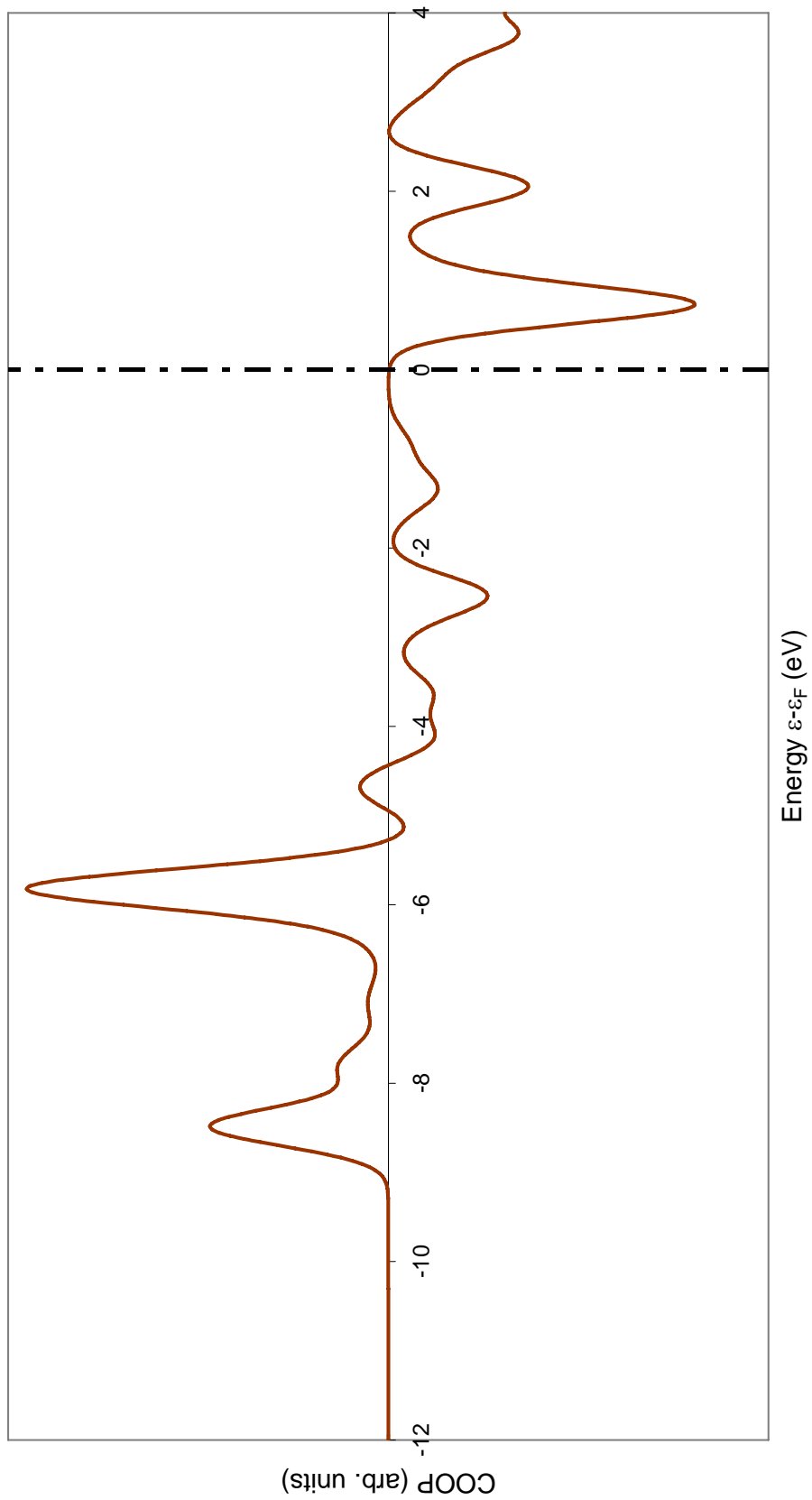
Na figura 4.9 encontra-se representada a população de sobreposição entre as orbitais do OH adsorvido e do metal Au(110) adsorvante. Os picos positivos e negativos da COOPs são bem nítidos e permitem concluir que as contribuições ligantes e antiligantes do ouro não se anulam na totalidade, existindo, tal como para Au(100), a presença de estados antiligantes desocupados acima do nível de Fermi. Além disso, mais uma vez, a interacção adsorvato-metal não é completamente ligante, pois surgem alguns estados antiligantes preenchidos abaixo do nível de Fermi.



**Figura 4.7-** Comparação entre a densidade de estados (DOS) do sistema total  $\text{OH}_{\text{shortbridge}}\text{-Au}(110)$  e do metal isolado.



**Figura 4.8-** Comparação entre a projecção da densidade de estados (PDOS) do OH adsorvido no site shortbridge do metal Au(110) com a do OH livre.



**Figura 4.9-** População da sobreposição entre as orbitais do OH adsorvido e do metal Au(110) adsorvante.

#### 4.4 Adsorção de OH em Au (111)

A tabela 3 apresenta resultados análogos aos obtidos anteriormente, mas agora para a superfície Au(111). Pode verificar-se que o site com energética mais favorável é, neste caso, o site *hollow fcc*.

A energia de adsorção para o site de adsorção mais estável, *hollow fcc*, é de -1.02 eV, com uma distância entre o átomo de oxigénio e a superfície de 1.72 Å. Igual resultado foi obtido no estudo do sistema OH-Ag(111)<sup>1</sup>, mas deve salientar-se que nesse estudo foram considerados menos locais possíveis de adsorção, aliás como no caso da superfície Ag(110). Chama-se também a atenção para o facto de poderem existir efeitos fronteira em todos os sites do cluster usado. Também neste caso os resultados são semelhantes ao de um outro estudo de adsorção de OH, no qual foi usado um modelo de superfície idêntico ao deste estudo, *i.e.* o cluster mais pequeno Au<sub>13</sub>(7,6)<sup>7</sup>.

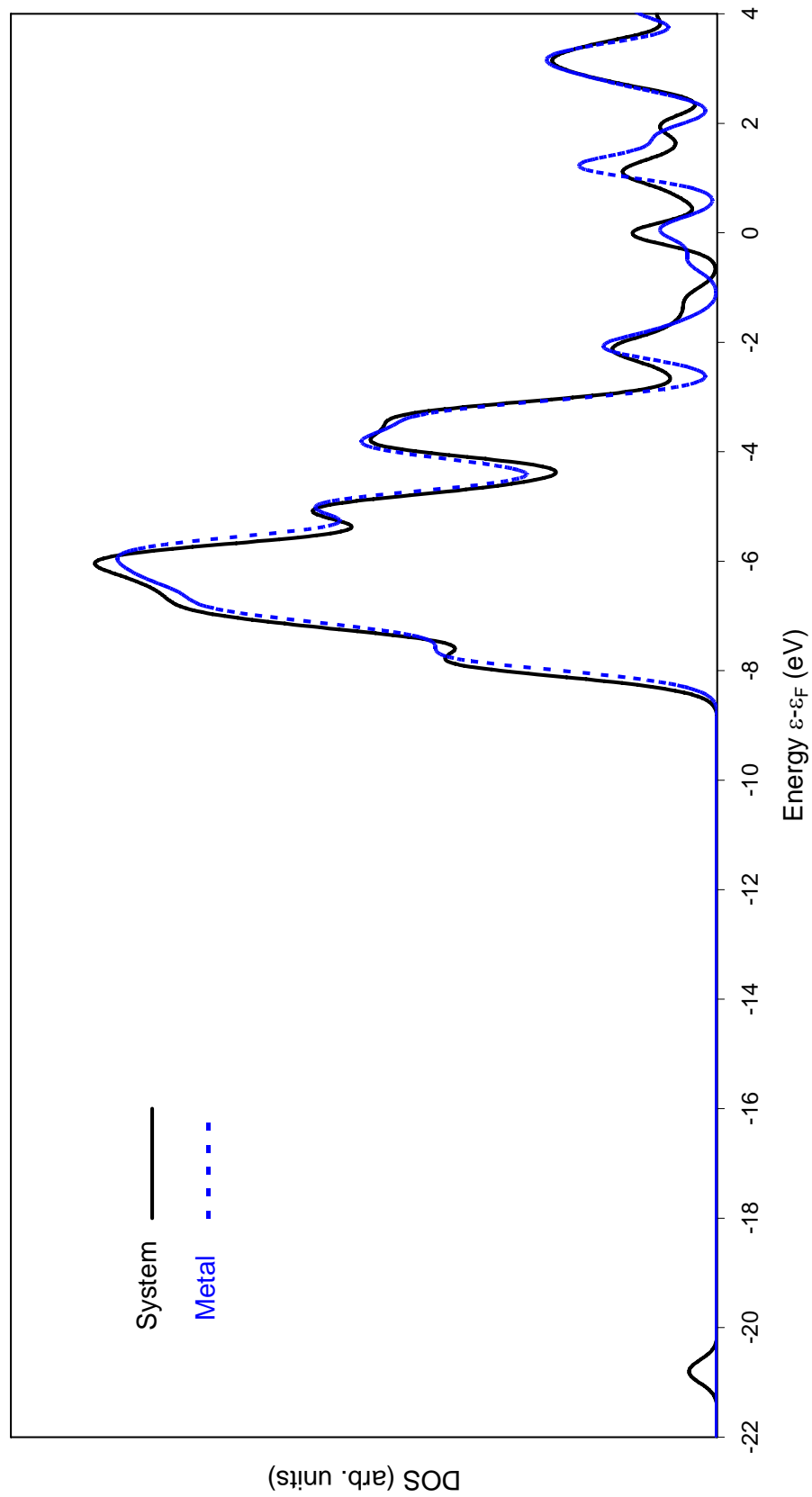
As figuras que se seguem contêm gráficos análogos aos apresentados anteriormente para outras superfícies, nomeadamente, comparação entre a DOS do sistema OH<sub>fcc</sub>/Au(111) e a DOS metal livre (figura 4.10), comparação entre a PDOS do OH adsorvido e a DOS do radical livre (figura 4.11) e, por fim, COOP do sistema OH<sub>fcc</sub>/Au (111) (figura 4.12), sendo a notação usada igual à descrita anteriormente. Aqui, é de salientar que o nível de Fermi deste sistema (-4.76 eV) assemelha-se ao do sistema OH<sub>bridge</sub>/Au(100) (-4.63 eV).

As conclusões que se podem retirar da análise destes gráficos são similares às até agora referidas, *i.e.*: as interacções mais importantes são as que ocorrem entre a banda *d* do metal e as orbitais  $\pi$  (2p<sub>x</sub>O) e  $\pi$  (2p<sub>y</sub>O) do radical hidroxilo, sendo estas orbitais as que mais se alteram durante a adsorção, além do deslocamento para energias mais baixas da orbital  $\sigma$  (2p<sub>z</sub>O).

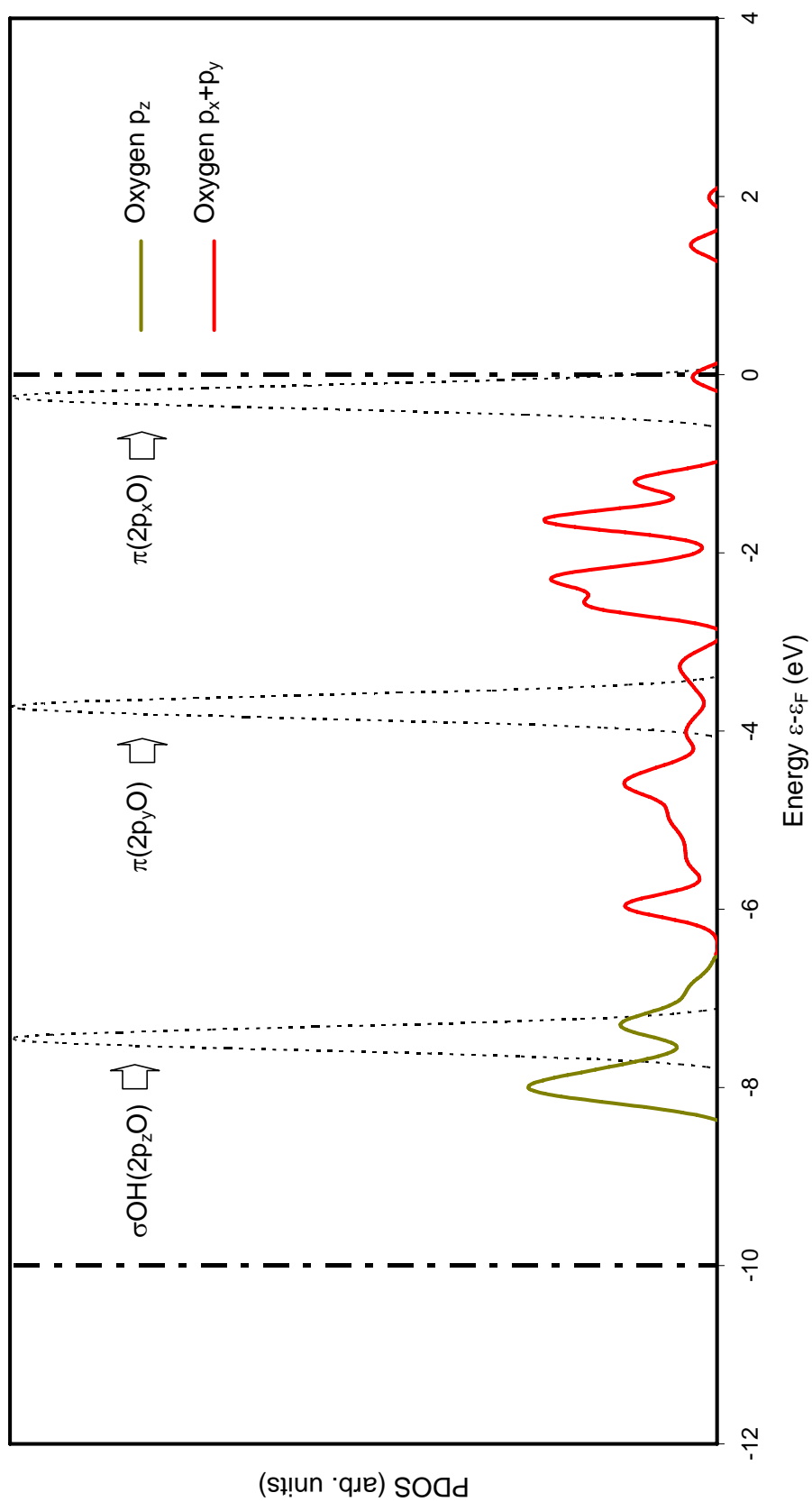
Tal como anteriormente, os picos positivos e negativos da COOPs são bem nítidos (figura 4.12) e permitem concluir que as contribuições ligantes e antiligantes da interacção adsorvato OH-metal ouro não se anulam na totalidade, pois existem estados antiligantes desocupados acima do nível de Fermi. Além disso, mais uma vez, tal interacção não é completamente ligante, pois surgem alguns estados antiligantes preenchidos abaixo do nível de Fermi.

**Tabela 3: Resultados para Au(111)**

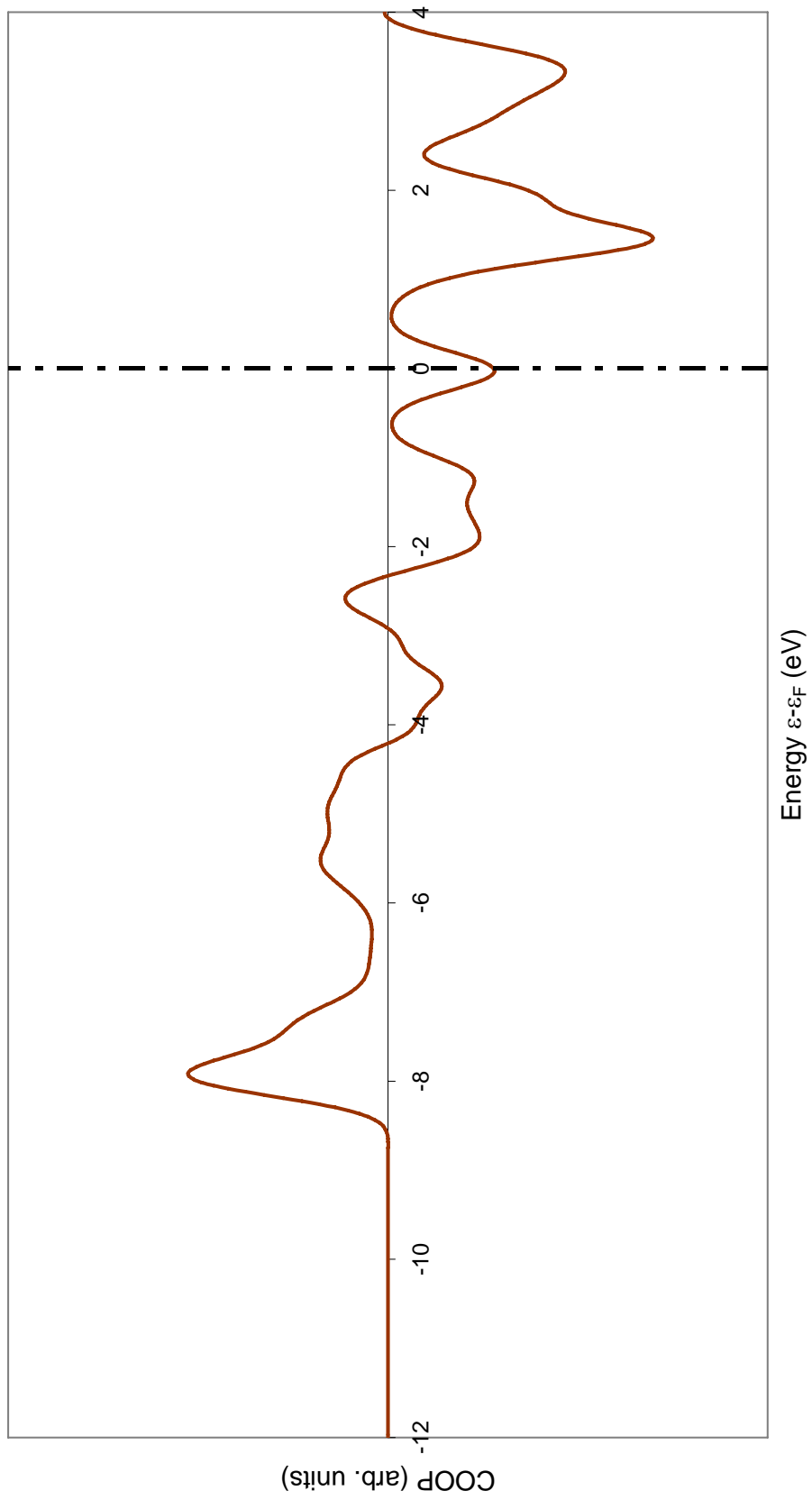
Site	TOP	BRIDGE	FCC	HCP
Caracterização do Cluster	3 layers (12+7+6)	3 layers (12+7+6)	3 layers (12+6+7)	3layers (12+7+6)
Discriminação Atômica nos Cálculos	10DZ+15MB	7DZ+18MB	9DZ+16MB	7DZ+18MB
$E_{ad-clust}$ (hartree)	-1950.95	-1648.49	-1850.15	-1648.47
$E_{ad}^{CP}$ (hartree)	-1875.19	-1572.72	-1774.38	-1572.70
$E_{clust}^{CP}$ (hartree)	-75.7373	-75.7373	-75.7382	-75.7365054
$\Delta E_{ads}$ (eV)	-0.66	-0.86	-1.02	-0.73 eV
$D_{o-surf}$ (Å)	2.16	1.87	1.72	1.71
Ângulo surf-O-H (°) Orientação	107 direcção hcp	115 direcção hollow	178 direcção up	175 direcção Au
Distância O-Au mais próximo (Å)	4.33	4.53	4.57	4.55
Cargas Mulliken OH	-----	-----	-0.11e	-----
Número de átomos Au mais próximos do OH	1	2	3	3
Ordem de estabilidade	4	2	1	3



**Figura 4.10-** Comparação entre a densidade de estados (DOS) do sistema total OH<sub>fcc</sub>-Au(111) e do metal isolado.



**Figura 4.11-** Comparação entre a projecção da densidade de estados (PDOS) do OH adsorvido no site fcc do metal Au(111) com a do OH livre.



**Figura 4.12-** População da sobreposição entre as orbitais do OH adsorvido e do metal Au(111) adsorvante.

#### 4.5 Comparação da Adsorção para as Diversas Superfícies

Após ter sido feito a análise detalhada dos resultados para cada superfície, procederemos a uma comparação entre os resultados das superfícies em conjunto. A tabela 4 apresenta os resultados referentes aos sites preferenciais em cada superfície.

**Tabela 4: Comparação de Resultados**

Site	bridge–Au(100)	shortbridge–Au(110)	fcc–Au(111)
$\Delta E_{\text{ads}}$ (eV)	-1.85	-1.96	-1.02
$D_{\text{o-surf}}$ (Å)	1.77	1.70	1.72
Ângulo surf-O-H (°) Orientação	110 hollow	108 hollow-4	180 up
Distância O-Au mais próximo (Å)	4.65	4.65	4.57
Cargas Mulliken OH	-0.18e	-0.18e	-0.11e
Nº de átomos Au mais próximos do OH	2	2	3
Ordem de Estabilidade	2	1	3

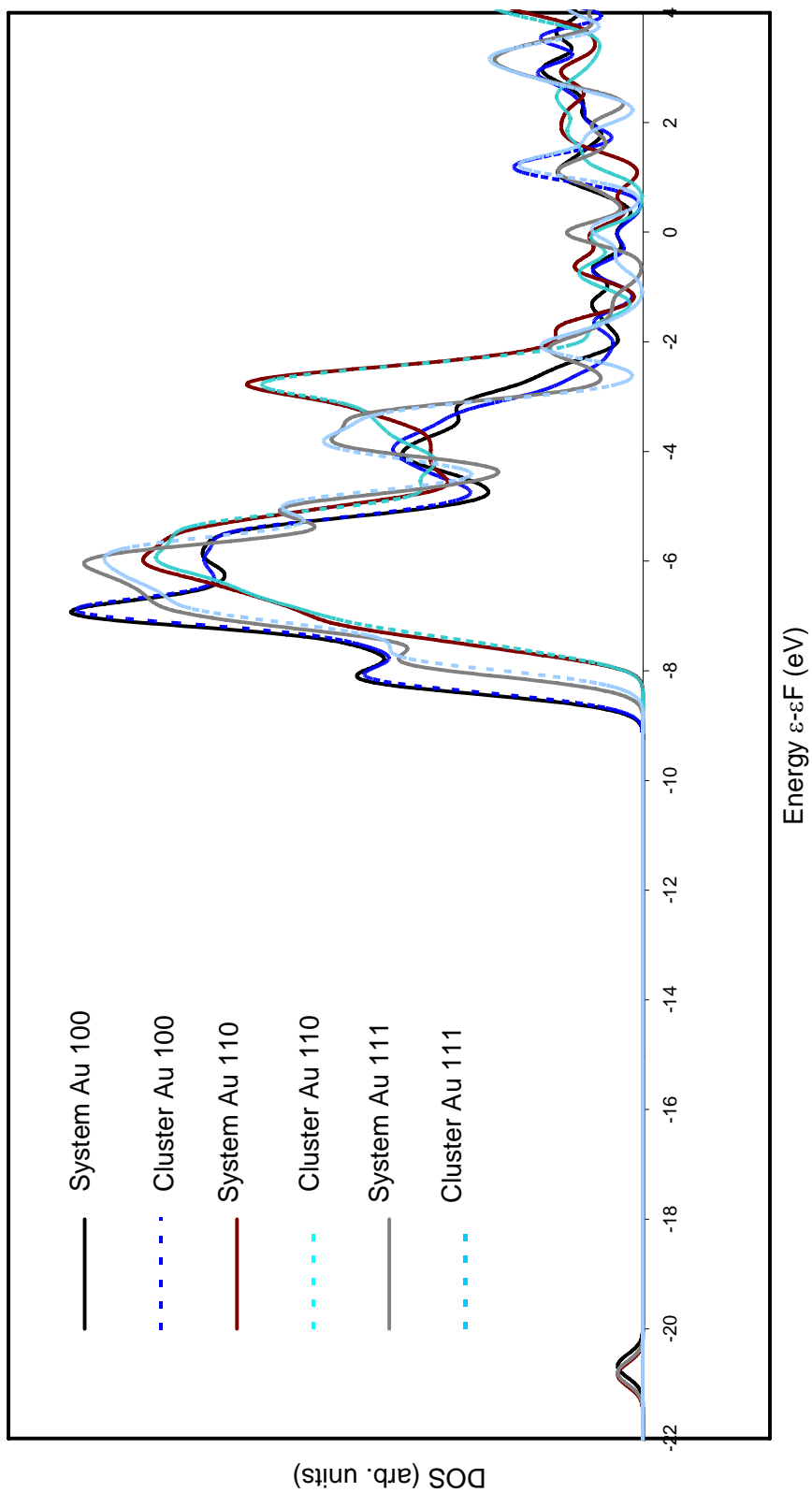
O site *shortbridge* na superfície Au(110) é a situação mais favorável de adsorção, e nesse o radical hidroxilo é adsorvido com o hidrogénio inclinado na direcção de um *hollow-4* fold. Também é o caso em que o eixo do OH apresenta maior proximidade com a superfície, ou seja, menor ângulo (108°).

O site menos estável, o site *fcc* da superfície Au (111), é o que tem menor carga de Mulliken no radical OH, e que apresenta menor inclinação do eixo do radical

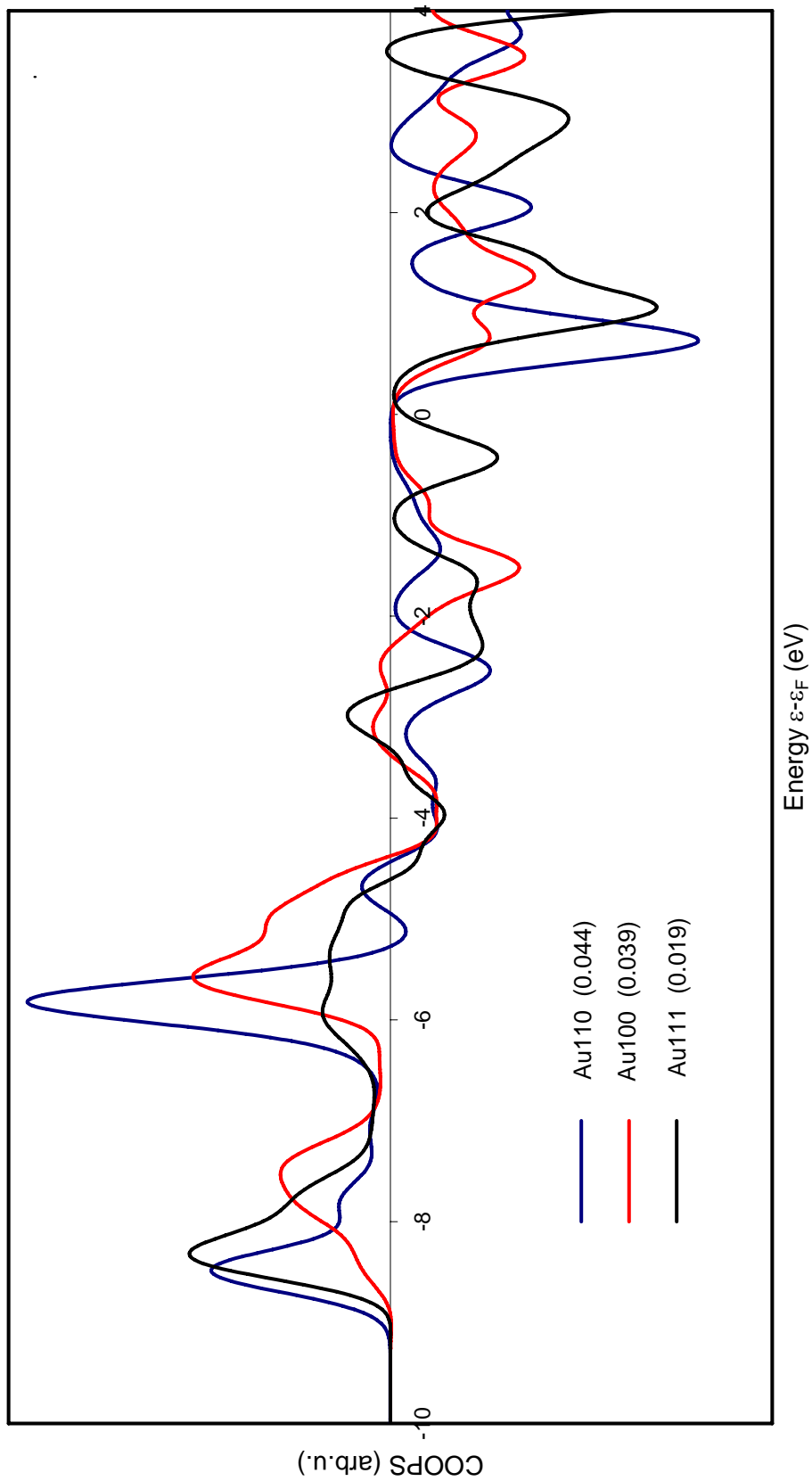
relativamente à superfície adsorvante (ângulo surf-O-H = 180°). É igualmente o que apresenta maior número de átomos da superfície do metal na proximidade do radical. Os sites *shortbridge* Au(110), e *bridge* Au (100), apresentam energias de adsorção bastante próximas, -1.96 eV e -1.85 eV, assim como ângulos de inclinação do eixo do radical em relação à superfície, 108° e 110°, e distâncias entre o oxigénio do radical e a superfície, 1.70 Å e 1.77 Å. Tal reflecte-se na igualdade das suas cargas de Mulliken para o OH, -0.18e, e distâncias entre o oxigénio radicalar e o átomo da superfície metálica mais próximo, 4.65 Å.

Na figura 4.13, encontram-se representadas as densidade de estado do sistema total OH<sub>site preferencial</sub>-Au e metal livre, para os sites mais preferenciais nas superfícies Au(100), Au(110) e Au(111). Notam-se claramente as já referidas diferenças mais pronunciadas entre -2eV e +2eV, na área circundante ao nível de energia de Fermi, assim como um alargamento das bandas do sistema em relação às do metal livre entre -2eV e o nível da energia de Fermi. Notoriamente, para todas as superfícies a banda *d* metálica situa-se entre 0 a -10 eV, e essa é também a zona de interacção com o radical.

Na figura 4.14 encontram-se representadas, para os sites mais preferenciais nas diversas superfícies, as populações de sobreposição entre as orbitais do OH adsorvido e do metal. A linha contínua a azul corresponde ao site *shortbridge* da superfície Au(110), a linha contínua vermelha corresponde ao site *bridge* da superfície Au(100) e a linha contínua preta corresponde ao site *fcc* da superfície Au(111). Entre parêntesis, mostram-se os valores resultantes da integração das várias curvas COOP desde -10 eV até 0 eV (até ao nível de Fermi). O valor mais positivo – mais ligante – corresponde ao site mais favorável, *i.e.* ao *shortbridge* em Au(110), mas esse é bastante próximo do valor do site *bridge* em Au(100), que se encontra em segundo lugar. Também, os picos positivos e negativos das várias COOPs permitem concluir que a interacção mais ligante corresponde ao site mais estável do conjunto das três superfícies, ou seja, ao site *shortbridge* em Au(110), visto ser aquele com maior presença de estados antiligantes desocupados acima do nível de Fermi, e maior presença de estados ligantes ocupados abaixo do nível de Fermi.



**Figura 4.13-** Comparação entre as densidade de estado do sistema total  $\text{OH}_{\text{adsorvido}}\text{-Au}$  e metal livre, para os sites mais preferenciais nas superfícies Au(100), Au(110) e Au(111).



**Figura 4.14-** Comparação entre as populações de sobreposição entre as orbitais do OH adsorvido e do metal, para os sites mais preferenciais nas superfícies Au(100), Au(110) e Au(111).

#### 4.6 Comentários Finais

As conclusões do presente trabalho estão de acordo com os resultados experimentais<sup>10</sup>, obtidos por técnicas electroquímicas, que sugerem que a ordem de estabilidade de adsorção nas diferentes superfícies é  $\text{Au}(110) > \text{Au}(100) > \text{Au}(111)$ . Devido à impossibilidade de localizar os sites preferenciais de adsorção nas superfícies de ouro, por intermédio dessas técnicas electroquímicas, não nos foi possível comparar os presentes resultados teóricos com os resultados de tais estudos experimentais.

A importância destas conclusões teóricas, especialmente na ausência de estudos experimentais, é realçada por recentes evidências<sup>8</sup> da necessidade de água residual para activar a superfície de ouro inerte, a fim de se dar a catálise da  $\alpha,\beta$ -glucose nas superfícies R,S-Au{321}, superfícies que se encontram representadas na figura 4.15. É salientado nesse estudo que sem essa adsorção inicial não será possível a ocorrência da catálise.



Figura 4.15- Superfícies R,S-ouro{321}

Tendo concluído a primeira fase da estratégia proposta para a compreensão do mecanismo de catálise, as perspectivas futuras residem na continuação deste trabalho, com o estudo do site preferencial de adsorção radical OH na superfície quiral {321}, que explorará o efeito estereoquímico do OH na adsorção enantioselectiva da molécula  $\alpha,\beta$ -glucose.

Seguidamente estudar-se-á a adsorção de uma espécie modelo que mimetize a molécula  $\alpha,\beta$ -glucose nas superfícies simples de ouro: Au (100), Au(110), e Au(111), que foram as superfícies estudadas para a adsorção do radical hidroxilo OH. Novamente aplicar-se-á o método DFT, e procurar-se-á avaliar o efeito do adsorvido OH na catálise.

Comparando a energia de activação nos dois casos, superfície com pré-adsorção e sem pré-adsorção de OH, poder-se-á concluir sobre o efeito electrónico da espécie OH na primeira etapa de activação da superfície de ouro.

Finalmente, com o radical OH adsorvido no site de maior estabilidade, far-se-á uma análise comparativa da adsorção da  $\alpha,\beta$ -glucose em vários sites, permitindo compreender as leis moleculares que regulam o efeito enantioselectivo da sua adsorção.

**Referências:**

- [1] Z.-M. Hu, H. Nakatsuji, *Surf. Sci.*, **425**, 296 (1999)
- [2] H. Yang, J. L. Whitten, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 4090 (1997)
- [3] C. F. Jackels, *J. Chem. Phys.*, **82**, 311 (1985)
- [4] B. Hammer, J. K. Nørskov, in: R. M. Lambert, G. Pacchioni (Eds.), *Chemisorption and Reactivity on Supported Clusters and Thin Films*, NATO ASI Series, vol. 331, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1997
- [5] S. Holloway, B. I. Lundqvist, J. K. Nørskov, *Proceedings of the International Congress on Catalysis*, vol. 4, Berlin, 1984
- [6] T. E. Shubina, C. Hartnig, M. T. M. Koper, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, 4215 (2004)
- [7] M. T. M. Koper, R. A. van Santen, *J. Electroanal. Chem.*, **472**, 126 (1999)
- [8] W. T. Wallace, R. B. Wyrwas, R. L. Whetten, R. Mitric, V. Bonacic-Koutecky, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 8408 (2003)
- [9] A. Martins, V. Ferreira, A. Queiroz, I. Aroso, A. F. Silva, J. Feliu, *Electrochem. Comm.*, **5**, 741 (2003)
- [10] S. Strabac, R. R. Adzic, *J. Electroanal. Chem.*, **403**, 169 (1996)

### Apêndice A: Programa Interface

Exemplo de um script *awk* utilizado na análise dos resultados provenientes da otimização, realizada com o programa Gaussian98, da posição de adsorção do radical OH num dado site.

```
BEGIN{
j=0
at_symbol[1]="H"
at_symbol[6]="C"
at_symbol[8]="O"
at_symbol[79]="Au"
}
{
if ($1=="Input" && $2=="orientation:") {
getline
getline
getline
getline
getline
i=0
while (NF!=1) {
i++
at[i]=$2
if (NF==5) {
x[i]=$3
y[i]=$4
z[i]=$5
}
else {
x[i]=$4
y[i]=$5
z[i]=$6
}
getline
}
}
if ($1=="SCF" && $2=="Done:") {
energy=$5
}
if ($3=="Threshold") {
getline
if ($5=="YES") um=1
else um=0
getline
if ($5=="YES") dois=1
else dois=0
getline
if ($5=="YES") tres=1
else tres=0
getline
if ($5=="YES") quatro=1
else quatro=0
if (um==1 && dois==1 && tres==1 && quatro==1) {
j++
print i
print "Point "j, " Energy= ",energy
for (k=1;k<=i;k++) {
print at_symbol[at[k]], x[k], y[k], z[k]
}
}
}
}
```