

Ana Sofia Soares Pinto

Ressonância de Fermi na Adsorção em Superfícies Metálicas



FC

FACULDADE DE CIÊNCIAS
UNIVERSIDADE DO PORTO

Departamento de Química
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto
2004

TM

Ana Sofia Soares Pinto

RESSONÂNCIA DE FERMI NA ADSORÇÃO
EM SUPERFÍCIES METÁLICAS

A Presidente do júri

M. Agostinha Matos

21.10.2005

*Tese submetida à Faculdade de Ciências da Universidade do Porto
para obtenção do grau de Mestre em Química*

Orientador: Doutora Maria Natália Dias Soeiro Cordeiro

Departamento de Química

Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

2004

Agradecimentos

Desejo agradecer em primeiro lugar à minha supervisora, Prof. Doutora Natália Cordeiro, pela orientação prestada ao longo deste trabalho e pelo interesse que sempre manifestou.

Ao Prof. Doutor José Ferreira Gomes agradeço as frutuosas reuniões científicas e a maneira inteligente com que aborda um dado tema.

Agradeço à Prof. Doutora Laura Ilharco do Instituto Superior Técnico a proveitosa colaboração científica no projecto de investigação comum. Agradeço ao Ricardo e à Ana Rosa o trabalho experimental efectuado de forma empenhada e que tanto ajudou a esclarecer alguns assuntos abordados nesta dissertação.

Ao Departamento de Química da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto por me ter aceite como aluna de Mestrado.

Também estou grata aos colegas de Química Teórica e aos meus amigos de sempre pelos momentos de boa disposição. Ao Vineet agradeço o apoio e incentivo que sempre me dá.

Finalmente, dedico esta dissertação à minha madrinha, a quem desejo expressar uma estima muito especial pelos sacrifícios e carinho que sempre me dedicou.

Resumo

No presente trabalho, foi realizado o estudo teórico da adsorção da molécula de metanol nas superfícies limpa e modificada por pré-adsorção de oxigénio do metal de transição Ru(001), seguido de uma análise detalhada do espectro vibracional da mesma molécula aquando da sua adsorção na superfície metálica. A interacção entre os modos vibracionais fundamentais e os sobretons, ressonância de Fermi, é também tratada usando um modelo fenomenológico. Os sistemas químicos de interesse foram estudados com o método híbrido B3LYP baseado na teoria do funcional de densidade.

No primeiro capítulo são apresentados alguns conceitos gerais da catálise heterogénea. Faz-se uma pequena abordagem acerca da estrutura cristalográfica dos metais de transição e algumas considerações relativas à adsorção do metanol nas superfícies de metais de transição.

No segundo capítulo, é feita uma descrição do método quântico usado no estudo dos sistemas em causa. São ainda descritas as estratégias computacionais para o cálculo das constantes de acoplamento resultantes da ressonância de Fermi.

No terceiro capítulo, são apresentados e discutidos os resultados (parâmetros geométricos, energias de adsorção, frequências de vibração e constantes de acoplamento) obtidos no estudo da adsorção do radical metoxilo nas superfícies limpa e modificada por pré-adsorção de oxigénio de Ru(001).

No último capítulo, são retiradas algumas conclusões a partir dos resultados obtidos neste estudo.

Abstract

In the present work, the adsorption of methanol on Ru(001) surfaces (clean and modified by pre-adsorption of oxygen) is studied theoretically. A detailed analysis of the vibrational spectra of methoxide while adsorbed in the metallic surface was performed. The interaction between the fundamental vibrational modes and overtones, *i.e.*, the Fermi resonance, is treated using a phenomenological model. The systems of interest were studied with the hybrid method B3LYP based in the density functional theory.

In the first chapter some general concepts about heterogeneous catalysis are presented. This chapter includes also a brief description about the crystallographic structure of transition metals and some general considerations relative to the adsorption of methanol in surfaces of transition metals.

In the second chapter, the quantum method used to study the present systems and the computational strategies adopted for the calculation of the Fermi resonance coupling constants are described.

The third chapter presents the results (geometrical parameters, adsorption energies, vibrational frequencies and coupling constants) obtained in the study of adsorption of methanol on the clean and modified (by pre-adsorption of oxygen) Ru(001) surfaces.

The main conclusions that can be drawn from the results obtained in this work are summarized in the last chapter.

ÍNDICE

Agradecimentos.....	iii
Resumo.....	v
Abstract	vii
Índice	ix
Índice de Figuras.....	xi
Índice de Tabelas	xiii
Índice de Abreviaturas, Símbolos e Traduções.....	xv
Capítulo 1 – Catálise Heterogénea	1
1.1 – Introdução.....	1
1.2 – Catalisadores Heterogéneos	2
1.3 – Catalisadores Metálicos	3
1.3.1 – Mecanismos reaccionais	6
1.3.2 – Adsorção sobre superfícies metálicas	7
1.3.3 – Reacções envolvendo metanol.....	8
Referências.....	11
Capítulo 2 – Metodologia Teórica.....	13
2.1 – Introdução.....	13
2.2 – Teoria do Funcional de Densidade.....	14
2.2.1 – Conceitos	14
2.2.2 – Teorema de Hohenberg e Kohn	17
2.2.3 – A metodologia SCF de Kohn-Sham	21
2.2.4 – Funcionais de Permuta-Correlação.....	23

2.2.5 – Métodos Híbridos	25
2.2.6 – Funções de Base e Pseudopotenciais.....	25
2.3 – Vibrações Moleculares	26
2.3.1 – Modos vibracionais	27
2.3.2 – Ressonância de Fermi.....	30
Referências	37
Capítulo 3 – Resultados	39
3.1 – Introdução	39
3.2 – Adsorção do radical metoxilo na superfície de Ru(001).....	40
3.2.1 – O radical metoxilo livre.....	40
3.2.2 – Adsorção do metoxilo	42
3.2.3 – Análise vibracional.....	51
3.2.4 – Modelação da ressonância de Fermi	55
3.3 – Adsorção do radical metoxilo na superfície de Ru(001) modificada por pré-adsorção de oxigénio.....	57
3.3.1 – Adsorção de oxigénio atómico na superfície de Ru(001)	57
3.3.2 – Adsorção do metoxilo	58
3.3.3 – Análise vibracional.....	59
Referências	63
Capítulo 4 – Conclusões.....	65
APÊNDICES	67
A1 – Modos vibracionais do metoxilo.....	67
A2 – Programa de cálculo de constantes de acoplamento	69
A3 – Publicação científica.....	71

Índice de Figuras

- Figura 1.1** – Arranjo dos átomos metálicos: (a) estrutura hexagonal; (b) estrutura cúbica de faces centradas; (c) estrutura cúbica de corpo centrado 5
- Figura 1.2** – Índice de Miller (001) para uma estrutura cristalina hexagonal 5
- Figura 1.3** – Sítios de adsorção na superfície (001) de um metal com estrutura hexagonal constituído por três camadas sobrepostas 6
- Figura 1.4** – Representação esquemática de imperfeições que podem ocorrer em superfícies metálicas: 1. terraço, 2. degrau, 3. canto, 4. átomo em excesso e 5. ausência de átomo 6
- Figura 1.5** – Dois mecanismos possíveis para uma reacção catalisada heterogeneamente: o mecanismo Langmuir-Hinshelwood (esquerda) e o mecanismo de Eley-Rideal (direita) 7
- Figura 3.1** – Radical metoxilo 40
- Figura 3.2** – Agregados metálicos com tamanho e forma distintos usados para simular a superfície de Ru_n , $n=7-13$. (a) simula a adsorção em ponte hcp e cfc, (b) a adsorção em topo, (c) a adsorção em ponte, hcp e cfc, (d) a adsorção em topo e por último (e) simula todos os possíveis sítios de adsorção 42
- Figura 3.3** – Vistas de topo e lateral da geometria otimizada do radical metoxilo na cavidade hcp do agregado $Ru_{13}(7,6)$ 44
- Figura 3.4** – Variação do momento dipolar (1 a.u. = 2.54 D) ao longo da normal à superfície, em função da distância CH_3O -superfície para a cavidade hcp. O valor da primeira derivada da curva do momento dipolar $d\mu/dR$ é -0.8 46
- Figura 3.5** – Diferença de densidade electrónica do sistema metoxilo-Ru(001) na cavidade hcp. A superfície a cheio corresponde a acumulação de densidade electrónica (contorno de $\Delta\rho = +0.03$ a.u.) e a superfície em rede corresponde a diminuição de densidade electrónica (contorno de $\Delta\rho = -0.03$ a.u.). A figura inserida à esquerda mostra a HOMO do metoxilo isolado (lóbulo positivo: superfície a cheio, lóbulo negativo: superfície em rede) 47
- Figura 3.6** – Agregados metálicos com tamanho e forma distintos usados para simular a superfície de Ru_n , $n=13-28$. (a) e (b) a adsorção em hcp, (c) simula a adsorção em cfc e por último (d) simula todos os sítios possíveis de adsorção 48

Figura 3.7 – Vistas de topo e lateral da geometria otimizada do radical metoxilo na cavidade cfc do agregado Ru₁₈(12,6) 49

Figura 3.8 – Efeito da inclinação do eixo C–O na energia de adsorção do radical metoxilo na cavidade cfc do agregado Ru₁₈..... 50

Figura 3.9 – Variação do momento dipolar (1 a.u. = 2.54 D) ao longo da normal à superfície, em função da distância CH₃O–superfície para a cavidade cfc. O valor da primeira derivada da curva do momento dipolar $d\mu/dR$ é -0.3 50

Figura 3.10 – Espectro de RAIR (região entre 2600 e 3100 cm⁻¹) dos radicais metoxilo-*d*₀ e metoxilo-*d*₂ adsorvidos em Ru(001), a 90 K, após exposição de 0.1 L. Gráfico inserido: desconvolução da região de elongação CH do espectro de CH₃O– 53

Figura 3.11 – Vista de topo das geometrias otimizadas do radical metoxilo adsorvido nas cavidades hcp dos agregados Ru₁₃(7,6) e Ru₂₈(18,10) co-adsorvido com três átomos de oxigênio, de modo a simular a superfície modificada Ru(001)-(2x2)-O 58

Figura 3.12 – Espectro experimental (a ponteadado) e gaussianas resultantes da desconvolução da zona de elongação CH do espectro de RAIR (região entre 2790 e 3025 cm⁻¹) do radical metoxilo-*d*₀ (0,05 L) adsorvido na superfície de Ru(001)-(2x2)-O (0,25 ML de O), a 90 K. 61

Índice de Tabelas

- Tabela 3.1** – Energia total e geometria otimizada para o radical metoxilo na fase gasosa . 40
- Tabela 3.2** – Frequências de vibração teóricas para o radical metoxilo- d_0 e metoxilo- d_3 41
- Tabela 3.3** – Parâmetros geométricos calculados e energias de adsorção (E_{ads}) para o CH_3O – nos diferentes sítios de adsorção do Ru(001) 44
- Tabela 3.4** – Cargas de Mulliken calculadas para os diferentes sítios de adsorção do $\text{Ru}_{13}(001)$ 45
- Tabela 3.5** – Parâmetros geométricos calculados e energias de adsorção (E_{ads}) para o CH_3O – nas cavidades hcp e cfc do Ru(001) 49
- Tabela 3.6** – Cargas de Mulliken calculadas para as cavidades hcp e cfc do $\text{Ru}_{28}(001)$ 49
- Tabela 3.7** – Desvios das frequências teóricas relativamente às experimentais (valores em cm^{-1}) para os vários sítios possíveis de adsorção do metoxilo- d_0 em Ru(001) 52
- Tabela 3.8** – Desvios das frequências teóricas relativamente às experimentais (valores em cm^{-1}) para a adsorção em ponte, topo e cavidade hcp do metoxilo- d_3 em Ru(001) 52
- Tabela 3.9** – Modos vibracionais e respectivos números de onda vibracionais do CH_3O – adsorvido nas cavidades hcp e cfc e CD_3O – adsorvido na cavidade hcp de Ru(001) 54
- Tabela 3.10** – Dados experimentais e não-perturbados usados na análise da ressonância de Fermi. Números de onda, intensidades e constantes de acoplamento, $|w_{ij}|$, para o melhor ajuste aos valores experimentais 56
- Tabela 3.11** – Propriedades calculadas e energia de adsorção (E_{ads}) para o oxigénio atômico adsorvido nos diferentes sítios da superfície $\text{Ru}_7(001)$ 58
- Tabela 3.12** – Propriedades do CH_3O – adsorvido na superfície modificada de $\text{Ru}(001)-(2 \times 2)\text{-O}$ 59
- Tabela 3.13** – Modos vibracionais e respectivos números de onda vibracionais teóricos e experimentais do metoxilo adsorvido na cavidade hcp da superfície de $\text{Ru}_{13}(001)-(2 \times 2)\text{-O}$ 60

Índice de Abreviaturas, Símbolos e Traduções

B3LYP	Método híbrido de 3 parâmetros baseado na DFT proposto por Becke que usa o funcional de correlação de Lee, Yang e Parr.
DFT	Teoria do Funcional de Densidade.
EELS	Espectroscopia de perda de energia electrónica.
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier.
HOMO	Orbital molecular ocupada de maior energia.
LANL2DZ	Base de funções duplo zeta.
LANL2MB	Base de funções mínima.
RAIRS	Espectroscopia de absorção-reflexão de infravermelho.
STM	Microscopia de varrimento por efeito de túnel.
XPS	Espectroscopia de fotoemissão de raios X.
as	assimétrico.
s	simétrico.
ρ	modo vibracional de balanço.
δ	modo vibracional de deformação angular.
ν	modo vibracional de alongação

Capítulo 1 – Catálise Heterogénea

God made solids, but surfaces were the work of the devil – Wolfgang Pauli

1.1 – Introdução

Desde os finais do século XIX, tem-se assistido à introdução e generalização do uso de catalisadores na indústria química de tal modo que, actualmente, mais de 80% dos produtos da indústria química envolvem o uso de um catalisador numa ou noutra fase do seu fabrico [1]. A maioria desses catalisadores são sólidos inorgânicos.

Os primeiros grandes passos no sentido de se compreenderem os princípios de funcionamento a nível atómico dos catalisadores sólidos, foram dados apenas durante as últimas três décadas. Para isso contribuiu largamente o desenvolvimento de uma vasta gama de técnicas espectroscópicas que tornaram possível o estudo a nível atómico, sob condições de ultra-alto-vácuo, das superfícies de metais e o estudo da adsorção e decomposição de espécies químicas nessas superfícies. Apesar deste grande desenvolvimento de novas técnicas espectroscópicas na área da Química das Superfícies, as mais sofisticadas técnicas experimentais actualmente existentes (XPS, RAIRS, FTIR, STM, etc,...) são ainda incapazes de dar resposta a muitas questões que se colocam no caso concreto da adsorção e reacção de espécies orgânicas em superfícies metálicas. Neste contexto, os estudos teóricos de espécies orgânicas adsorvidas em superfícies metálicas são muito importantes e têm contribuído para uma melhor compreensão dos mecanismos das reacções de espécies orgânicas nestas superfícies. Este conhecimento pode ser muito importante para o desenvolvimento racional de novos catalisadores altamente selectivos. Tal foi apenas possível recentemente, pois os catalisadores heterogéneos, sendo constituídos na sua maioria por metais de transição, tornavam muito difícil o estudo teórico de sistemas químicos com um número tão elevado de

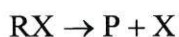
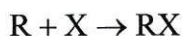
electrões. Os primeiros sistemas estudados envolviam muitas vezes o catalisador metálico representado apenas por um átomo.

Dentro da classe das reacções que ocorrem na superfície de metais de transição, distinguem-se as reacções envolvendo álcoois, bastante estudadas devido à elevada importância destes quer como reagentes, quer como produtos de muitas reacções catalíticas. A elevada produção industrial de metanol e a simplicidade da sua estrutura tornam este álcool numa das moléculas mais estudadas teórica [2-4] e experimentalmente [5-7] na ciência das superfícies.

1.2 – Catalisadores Heterogéneos

Um catalisador é uma substância que aumenta a velocidade de uma reacção química, sem ser consumido nessa reacção.

Seja a reacção $R \rightarrow P$, cuja velocidade é pequena ou desprezável. A presença de uma substância X pode tornar possível a ocorrência desta reacção por um mecanismo reaccional diferente, envolvendo um intermediário RX:



Se neste caso a reacção for significativamente mais rápida, então diz-se que X é um catalisador [8]. O catalisador intervém no mecanismo, mas é regenerado no fim de cada ciclo reaccional. A introdução do catalisador no sistema, faz com que a reacção siga um percurso diferente, energeticamente mais favorável. Isto traduz-se numa diminuição da energia de activação da reacção e num consequente aumento da respectiva velocidade.

Um bom catalisador deve possuir uma grande actividade e estabilidade durante um largo período de tempo, mas o seu atributo principal é a selectividade. A selectividade de um catalisador é definida pela capacidade de conversão de um reagente segundo um mecanismo de reacção específico obtendo-se o(s) produto(s) desejado(s). A selectividade é tanto maior quanto menor é a formação de produtos secundários.

A actividade catalítica de um catalisador vai decrescendo de uma maneira geral ao longo do tempo, por razões químicas, físicas ou por combinação de ambas. A perda de actividade catalítica é denominada por “envenenamento” do catalisador.

Os fenómenos de catálise podem-se dividir globalmente em três grandes grupos: catálise homogénea (quando o catalisador e os reagentes estão dispersos na mesma fase), catálise heterogénea (quando o catalisador constitui uma fase separada) e catálise enzimática (quando o catalisador é uma enzima).

A catálise heterogénea é o tipo de catálise dentro da qual se insere o estudo desenvolvido neste trabalho. Actualmente, mais de 90% de todos os produtos químicos fabricados industrialmente a nível mundial são produzidos por processos que envolvem catálise heterogénea. Em catálise heterogénea são possíveis diversas combinações de fases, mas em geral na indústria o catalisador é um sólido, enquanto que os reagentes e os produtos são líquidos ou gasosos.

1.3 – Catalisadores Metálicos

A grande maioria dos catalisadores sólidos usados na indústria foram descobertos e aperfeiçoados através de métodos puramente empíricos. As superfícies destes catalisadores apresentam normalmente estruturas bastante complexas. Muitas dessas superfícies apresentam regiões microscópicas e mesmo macroscópicas com diferentes composições, diferentes fases e diferentes estruturas. Essas estruturas são difíceis de determinar nas condições experimentais mais favoráveis (como por exemplo, em alto-vácuo) e normalmente são impossíveis de determinar nas condições experimentais reais em que ocorrem as reacções. Este facto constitui um enorme obstáculo para uma compreensão a nível atómico das relações estrutura-reactividade nas superfícies desses catalisadores. Por estes motivos, os princípios de funcionamento destes catalisadores a nível atómico (nomeadamente o conhecimento dos sítios reactivos e respectivos mecanismos de acção) são na grande maioria dos casos ainda uma incógnita. O interesse principal que existe na investigação do modo de funcionamento dos catalisadores sólidos reside fundamentalmente na tentativa de produzir catalisadores cada vez mais selectivos, os quais permitirão reduzir as percentagens obtidas de produtos indesejáveis.

Na prática, isto traduzir-se-á numa minimização da poluição resultante dos processos de fabrico e num aumento da rentabilidade económica desses processos.

Dentro da classe dos catalisadores sólidos, os metais de transição, são os mais simples e os mais fáceis de estudar e compreender, em virtude de serem constituídos apenas por átomos de um único elemento. Para estes avanços significativos que se têm registado, no caso concreto do estudo da catálise por superfícies de metais de transição, muito têm contribuído os estudos experimentais realizados em ultra-alto vácuo (UHV) da adsorção e decomposição de espécies orgânicas em superfícies de cristais simples de metais de transição, assim como os estudos teóricos destes mesmos sistemas.

A caracterização completa de uma superfície sólida requer conhecimentos não só quanto aos átomos que estão presentes mas quanto à sua localização. O arranjo dos átomos da superfície é que determina a carga junto à mesma e a densidade de spin. A maioria dos metais adopta um empacotamento que maximiza a ocupação do espaço, empacotamento compacto [9]. Os princípios envolvidos neste tipo de empacotamento, podem ser facilmente compreendidos se se admitir que, num metal, os átomos (todos iguais) se comportam como sendo esferas rígidas indeformáveis. Este arranjo espacial dos átomos influencia crucialmente a actividade catalítica. Nos metais elementares, os átomos encontram-se dispostos num arranjo periódico com simetria translacional. A ordem característica do estado cristalino é descrita por uma rede de Bravais, cujos pontos são definidos por vectores da forma $\mathbf{T} = n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c}$, onde \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} são vectores de base, n_1 , n_2 , n_3 , são números inteiros e \mathbf{T} representa uma translação [10,11]. Chama-se célula unitária da estrutura cristalina ao volume definido pelos vectores \mathbf{a} , \mathbf{b} e \mathbf{c} . É ainda comum considerar a célula primitiva, que corresponde à célula unitária de menor volume. Na grande maioria dos metais os átomos constituintes podem adoptar três tipos de estruturas: hexagonal, cúbica de faces centradas e cúbica de corpo centrado (figura 1.1).

A primeira estrutura pode ser vista como a sobreposição de duas redes hexagonais simples, rodadas de 60° relativamente uma à outra. Na rede hexagonal simples $\mathbf{a} = \mathbf{b} \neq \mathbf{c}$. Os vectores \mathbf{a} e \mathbf{b} formam um ângulo de 60° , e \mathbf{c} é perpendicular ao plano definido por \mathbf{a} e \mathbf{b} .

Para cristais metálicos torna-se necessário definir o plano de corte da superfície. Quando se corta um cristal, esse corte pode ser feito arbitrariamente em qualquer direcção, isto é, em qualquer ângulo arbitrário. O plano cristalográfico que fica exposto depende do ângulo de corte. Uma notação que é muito usada para descrever os planos cristalográficos, é a notação dos índices de Miller (hkl). No caso de estruturas hexagonais utilizam-se os índices de Miller-Bravais (hkil), que se baseiam num sistema de três eixos basais formando ângulos

de 120° (**a,b,c**) e um quarto eixo perpendicular **d** [10,11]. No entanto, tendo em conta que $h+k+i=0$, usa-se vulgarmente a notação simplificada com apenas três índices (hkl). Por exemplo, o plano (0001), que é paralelo aos eixos coplanares (**a,b,c**) e intersecta o eixo **d** na coordenada 1, pode representar-se apenas por (001). A notação de Miller define claramente um dado plano cristalino, ou seja, uma superfície metálica que pode ser utilizada como modelo em catálise heterogénea [12,13].

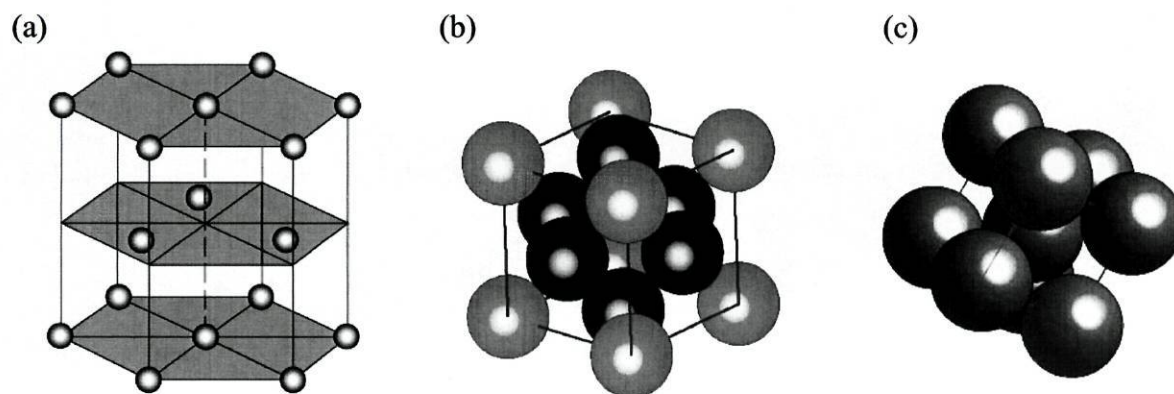


Figura 1.1 – Arranjo dos átomos metálicos: (a) estrutura hexagonal; (b) estrutura cúbica de faces centradas; (c) estrutura cúbica de corpo centrado.

Na figura 1.2 encontra-se representado o índice de Miller (001) para uma disposição hexagonal, de especial relevo para este trabalho e a mais vulgarmente estudada.

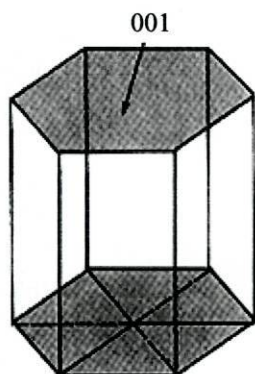


Figura 1.2 – Índice de Miller (001) para uma estrutura cristalina hexagonal.

A maneira mais eficiente (ou seja, aquela que ocupa menos volume) de empacotar os átomos em três dimensões, é colocar camadas de átomos, umas sobre as outras, com empacotamento compacto. Esta superfície é muito semelhante à (111) da estrutura cúbica de faces centradas. A diferença entre as duas estruturas reside no empacotamento dos planos compactos. Na estrutura hexagonal compacta a sequência de empacotamento é ABAB, de modo que os átomos da terceira camada se sobrepõem aos da primeira [11]. Devido à forma esférica dos átomos podemos ter numa superfície metálica zonas distintas onde se pode dar a

adsorção. Como se pode observar na figura 1.3, podemos ter a adsorção de uma espécie química directamente sobre um átomo ou nos interstícios da superfície. Numa superfície metálica tem-se três sítios distintos que possuem grande simetria: topo, ponte e cavidade. Conforme o índice de Miller em estudo podemos ter também pontes e cavidades distintas.

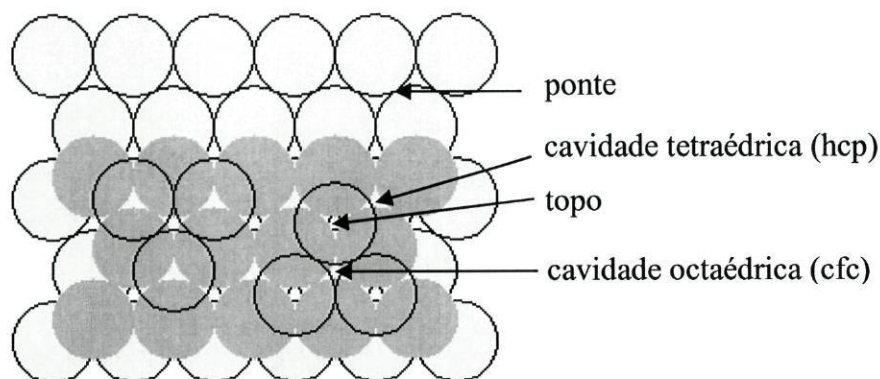


Figura 1.3 – Sítios de adsorção na superfície (001) de um metal com estrutura hexagonal constituído por três camadas sobrepostas.

Podem surgir imperfeições metálicas que, geralmente são resultantes de deslocamentos das camadas atómicas. Na figura 1.4 encontram-se esquematizadas imperfeições resultantes de uma deslocação das camadas atómicas originando degraus, cantos e terraços. Outras imperfeições nas superfícies metálicas podem dever-se à ausência ou excesso de átomos metálicos algures na malha cristalina. Estas imperfeições acarretam a mudança drástica da coordenação dos átomos da superfície.

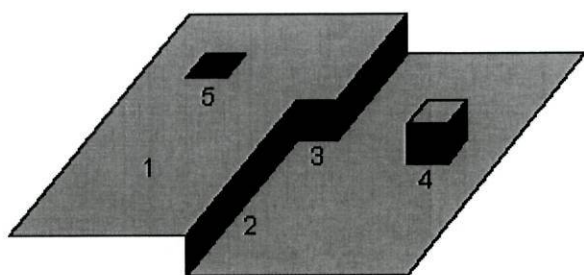


Figura 1.4 – Representação esquemática de imperfeições que podem ocorrer em superfícies metálicas: 1. terraço, 2. degrau, 3. canto, 4. átomo em excesso e 5. ausência de átomo.

1.3.1 – Mecanismos reaccionais

A transformação, catalisada heterogeneamente, de duas espécies gasosas A e B num produto C pode ocorrer por dois mecanismos diferentes [1,14]:

(i) Se ambas as espécies A e B estiverem adsorvidas na superfície, a formação do produto C ocorre em resultado da migração e consequente colisão das espécies A e B na superfície. A este mecanismo chama-se mecanismo Langmuir-Hinshelwood.

(ii) Se apenas a espécie B estiver adsorvida na superfície, a formação do produto C ocorre em resultado da colisão da espécie gasosa A, com a espécie B. A este mecanismo chama-se mecanismo Eley-Rideal.

A distinção entre estes dois tipos de mecanismos está representada na figura 1.5.

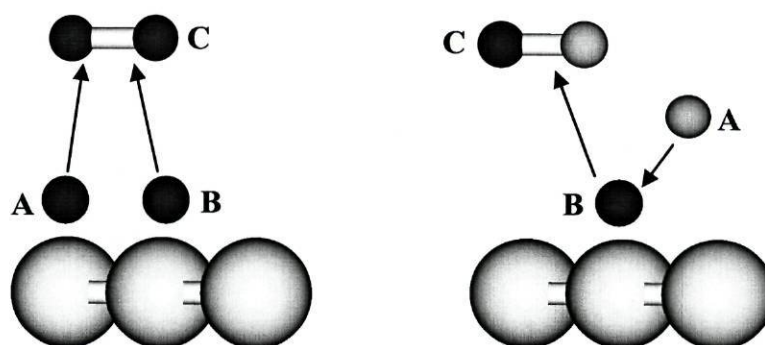


Figura 1.5 – Dois mecanismos possíveis para uma reacção catalisada heterogeneamente: o mecanismo Langmuir-Hinshelwood (esquerda) e o mecanismo de Eley-Rideal (direita).

1.3.2 – Adsorção sobre superfícies metálicas

Em todos os processos de catálise heterogénea, pelo menos um dos reagentes deverá ficar retido por um período significativo na superfície exterior do catalisador sólido. Esta acumulação de matéria (moléculas ou átomos) na superfície do catalisador denomina-se de adsorção [1,8,12,15-17].

A adsorção química é um processo que envolve partilha de electrões entre a molécula adsorvida e a superfície. Em resultado disso, a estrutura electrónica da molécula adsorvida sofre uma alteração significativa [18]. A adsorção química é facilitada pelo facto dos átomos da superfície de um sólido terem um número de coordenação mais baixo que os átomos que se encontram no interior do sólido. Assim, com a formação de uma ligação química há um contrabalanço do número de coordenação e das forças que unem os átomos junto à superfície de um sólido. A adsorção química não é sempre molecular, pois a ocorrência de ligações químicas com a superfície e a grande variação de entalpia pode levar à ruptura de ligações entre os átomos da molécula adsorvida. Este tipo de adsorção química denomina-se

dissociativa. No caso da adsorção de moléculas simples, as energias de adsorção química têm valores típicos compreendidos no intervalo 20-400 kJ/mol.

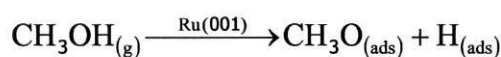
Em oposição a este tipo de adsorção a interacção entre uma molécula e uma superfície pode resultar apenas numa adsorção física. Esta é a forma mais fraca de adsorção e é caracterizada pela ausência de ligação química entre o adsorvido e o substrato. A adsorção física é um tipo de adsorção que envolve apenas forças de van der Waals entre a molécula adsorvida e a superfície, que podem ser de dipolo permanente, dipolo induzido e atracções quadrupolares. Neste caso, a estrutura electrónica da molécula adsorvida é pouco perturbada e as energias de adsorção têm valores típicos compreendidos no intervalo 8-20 kJ/mol.

Os fenómenos de adsorção são fenómenos espontâneos, e por isso têm $\Delta G < 0$. Por outro lado, são sempre acompanhados por uma diminuição da entropia do sistema, $\Delta S < 0$, porque o número de graus de liberdade da espécie adsorvida é menor do que o número de graus de liberdade da espécie livre no estado gasoso. Como $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, conclui-se que terá que ser $\Delta H < 0$, ou seja, os fenómenos de adsorção são sempre exotérmicos.

1.3.3 – Reacções envolvendo metanol

O metanol é produzido em grande escala pela indústria química, como já foi referido anteriormente, pois serve como intermediário para a obtenção de muitos produtos. Sendo o grupo OH a parte mais reactiva de um álcool, o metanol é usado como modelo para as reacções químicas onde estejam envolvidos álcoois de maior cadeia carbonada. A sua simplicidade em termos de estrutura química facilita a análise dos resultados obtidos por diversas técnicas experimentais.

A adsorção do metanol sobre superfícies metálicas tem sido largamente estudada desde os finais da década de 70. Tem sido demonstrado que, na maioria das superfícies metálicas, geralmente, apenas com uma pequena agitação térmica, o metanol decompõe-se facilmente em radical metoxilo ($\text{H}_3\text{CO}-$), através da quebra da ligação O-H [19]. Este processo pode ser favorecido por co-adsorção ou pré-adsorção de oxigénio, a baixa temperatura, para certas superfícies como prata, ouro e cobre. Para superfícies mais activas de metais de transição tais como paládio, níquel, molibdénio, tungsténio, titânio, ruténio, ródio e ferro, esta ruptura dá-se espontaneamente.



O radical metoxilo adsorve nas superfícies de metais de transição através do seu átomo de oxigénio ao contrário do que acontece, por exemplo, com o monóxido de carbono que adsorve pelo átomo de carbono. Existem resultados não concordantes quanto à forma como se encontra o eixo C–O. O CH_3O^- é uma espécie bastante estável quando adsorvida numa superfície, permitindo a sua caracterização por numerosas técnicas experimentais.

Experimentalmente, a adsorção e decomposição de metanol numa superfície limpa de Ru(001) foi já estudada por RAIRS [20] e EELS [21]. Em ambos os estudos foi confirmado que o metanol adsorve dissociativamente como metoxilo (CH_3O^-). Os resultados de EELS, sugerem uma orientação perpendicular da ligação CO do metoxilo adsorvido resultante da decomposição do metanol, relativamente à superfície de Ru(001). No entanto, conclusões sobre geometrias e sítios de adsorção não foram tiradas. No estudo por RAIRS, foi também confirmado que o metanol adsorve dissociativamente como metoxilo, a baixa temperatura (90 K) e baixa cobertura (0.1 L) mas com uma pequena inclinação da ligação CO em relação à normal à superfície. Apesar dos esforços experimentais para a compreensão da adsorção do metanol em Ru(001), a geometria e ligação do intermediário metoxilo aquando da adsorção à superfície permanecem desconhecidas.

As energias de adsorção do metanol numa superfície de Ru(001), foram já estudadas teoricamente para dois sítios de adsorção (topo e hcp), por métodos DFT [3], mas não foram efectuados cálculos para o metoxilo adsorvido.

A modificação de uma superfície metálica por pré-adsorção de aditivos pode conduzir a novos percursos reaccionais, a alterações na cinética reaccional e, conseqüentemente, a modificações da selectividade do metal de transição. A um nível físico, os aditivos podem modificar a estrutura da superfície e/ou bloquear centros de adsorção. Podem também induzir modificações nas propriedades electrónicas do substrato, dependendo do seu carácter electronegativo, situando-se aditivos como o oxigénio ou enxofre num extremo e os metais alcalinos noutra. Podem ainda levar à formação de novos produtos por reacção com espécies adsorvidas.

O estudo das reacções de metanol em superfícies de Ru(001) modificadas por pré-adsorção de oxigénio constitui uma forma de estabelecer uma primeira ponte com os processos químicos em sistemas reais. O papel do oxigénio na adsorção de álcoois em superfícies modificadas consiste em facilitar a abstracção do protão da função hidroxilo (actuando como agente básico), promovendo a formação do alcóxido e aumentando a sua

estabilidade [19]. Por exemplo, em Pd(100), Pd(111) e Fe(100), foi experimentalmente demonstrado que a presença de oxigénio estabiliza o metoxilo formado por adsorção de metanol até temperaturas superiores a 200 K [22-24]. A formação de metoxilo pode ser acompanhada pela produção de água, com participação directa do oxigénio pré-adsorvido na reacção. Este é, aliás, o mecanismo mais comum, observado desde há muito em superfícies de cobre [25,26], paládio [27,28], prata [29] ou platina [30]. A inibição da formação de metoxilo por oxigénio adsorvido é menos vulgar, e os exemplos publicados referem-se apenas a metais oxofílicos, nomeadamente os do grupo VI (W, Mo) [31-33]. Os estudos dedicados à interacção de metanol com superfícies de Ru(001) modificadas com oxigénio são bastante escassos.

Está provado experimentalmente [34,35] que nas superfícies modificadas, uma pequena dose de metanol adsorve dissociativamente com formação de metoxilo. Tal como na superfície limpa, a configuração é inclinada, em simetria local C_s ou C_1 .

Referências

- [1] J. M. Thomas, W. J. Thomas, *Principles and practice of heterogeneous catalysis*, VCH Publications Weinheim, Germany (1997).
- [2] J. R. B. Gomes, J. A. N. F. Gomes, F. Illas, *Surf. Sci.*, **443**, 165 (1999).
- [3] Y. Ishikawa, M. –S. Liao, C. R. Cabrera, *Surf. Sci.*, **463**, 66 (2002).
- [4] J. R. B. Gomes, J. A. N. F. Gomes, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **503**, 189 (2000).
- [5] W. T. Lee, F. Thomas, R. I. Masel, *Surf. Sci.*, **418**, 479 (1998).
- [6] L. Diekhoner, D. A. Butler, A. Baurichter, A. C. Luntz, *Surf. Sci.*, **409**, 384 (1998).
- [7] M. Endo, T. Matsumoto, J. Kubota, K. Domen, C. Hirose, *J. Phys. Chem B*, **104**, 4916 (2000).
- [8] J. L. Figueiredo, F. Ramôa Ribeiro, *Catálise Heterogênea*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa (1987).
- [9] A. R. West, *Solid State Chemistry and its Applications*, John Wiley & Sons, Ltd. (1987).
- [10] F. S. Borges, *Elementos de Cristalografia*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa (1980).
- [11] J. R. Christman, *Fundamentals of Solid State Physics*, John Wiley & Sons, New York (1988).
- [12] G. A. Somorjai, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, John Wiley & Sons, New York (1994).
- [13] G. Attard, C. Barnes, *Surfaces*, Oxford University Press, Oxford (1998).
- [14] R. I. Masel, *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*, John Wiley & Sons (1996).
- [15] G. C. Bond, *Heterogeneous Catalysis – Principles and Applications*, 2ªEd., Oxford University Press, New York (1987).
- [16] R. A. van Santen, *Theoretical Heterogeneous Catalysis*, Utopia Press, Singapore (1991).
- [17] C. M. Friend, *Scientific American*, April, 42 (1993).
- [18] V. Fock, *Z. Phys.*, **61**, 126 (1930).
- [19] M. Mavrikakis, M. A. Barteau, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **131**, 135 (1998).
- [20] R. B. Barros, A. R. Garcia, L. M. Ilharco, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 11186 (2001).
- [21] J. Hrbek, R. A. dePaola, F. M. Hoffman, *J. Chem. Phys.*, **81**, 2818 (1984).
- [22] S. W. Jorgensen, R. J. Madix, *Surf. Sci.*, **183**, 27 (1987).

- [23] J. L. Davis, M. A. Barteau, *Surf. Sci.*, **197**, 123 (1988).
- [24] J. -P. Lu, M. Albert, S. L. Bernasek, *Surf. Sci.*, **239**, 49 (1990).
- [25] I. E. Wachs, R. J. Madix, *J. Catal.*, **53**, 208 (1978).
- [26] B. A. Sexton, A. E. Hughes, N. R. Avery, *Surf. Sci.*, **155**, 366 (1985).
- [27] E. M. Stuve, S. W. Jorgensen, R. J. Madix, *ACS Symposium Series*, **288**, 165 (1985).
- [28] J. A. Gates, L. L. Kesmodel, *J. Catal.*, **83**, 437 (1983).
- [29] I. E. Wachs, R. J. Madix, *Surf. Sci.*, **76**, 531 (1978).
- [30] N. Kizhakevariam, E. M. Stuve, *Surf. Sci.*, **286**, 246 (1993).
- [31] E. I. Ko, R. J. Madix, *Surf. Sci.*, **112**, 373 (1981).
- [32] S. C. Street, G. Liu, D. W. Goodman, *Surf. Sci.*, **385**, L971 (1997).
- [33] K. T. Queeney, C. M. Friend, *Surf. Sci.*, **407**, 293 (1998).
- [34] J. Hrbek, R. dePaola, F. M. Hoffman, *Surf. Sci.*, **166**, 361 (1986).
- [35] R. B. de Barros, A. R. Garcia, L.M. Ilharco, *Surf. Sci.*, **502-503**, 156 (2002).

Capítulo 2 – Metodologia Teórica

2.1 – Introdução

A descrição de sistemas contendo muitas partículas através de modelos teóricos tem sido um dos grandes desafios deste século nesta área. Soluções analíticas da equação de Schrödinger só são possíveis para sistemas muito simples. Estas soluções exactas só podem ser encontradas para um número reduzido de átomos e moléculas (espécies químicas com um electrão apenas onde se aplica directamente a equação de Schrödinger monoeléctronica). A maioria dos casos, nos quais os químicos e físicos estão interessados, como reacções sobre superfícies ou reacções entre partículas gasosas, envolvem sistemas polielectrónicos, o que requer o uso de modelos aproximados. Uma das aproximações quânticas que permite o cálculo de propriedades moleculares e que nos últimos anos têm sido objecto de grande popularidade e desenvolvimento, são os métodos do Funcional de Densidade (DFT). Estes surgem da necessidade de incluir correlação-electrónica em cálculos de sistemas moleculares de maiores dimensões.

O princípio dos métodos DFT baseia-se na ideia de que a energia de um sistema electrónico pode ser descrita em termos da probabilidade de densidade electrónica ρ . A energia electrónica E , é um funcional da densidade electrónica denominado $E[\rho]$, em que a uma dada função $\rho[\mathbf{r}]$ corresponde uma única energia [1]. Este método é equivalente à resolução da equação de Schrödinger sendo, consequentemente, uma teoria igualmente detalhada na descrição da estrutura electrónica e propriedades da matéria.

2.2 – Teoria do Funcional de Densidade

2.2.1 – Conceitos

A resolução da equação de Schrödinger para sistemas moleculares polieletrónicos não é conseguida sem a utilização de várias aproximações. A primeira grande simplificação é sugerida por Born e Oppenheimer [2], permitindo a separação dos movimentos dos núcleos e dos electrões, e conduzindo a energias electrónicas E_{Ele} referentes ao movimento dos electrões, num campo de núcleos fixos, e às correspondentes funções de onda Ψ_{Ele} :

$$\mathcal{H}_{Ele} \Psi_{Ele} = E_{Ele} \Psi_{Ele} \quad (2.1)$$

A energia electrónica E_{Ele} , calculada usando o hamiltoniano electrónico \mathcal{H}_{Ele} não representa, contudo, uma quantidade observável, pelo que se usa frequentemente a energia total E_{Tot} , na comparação da teoria com a experiência. Esta, para uma distribuição espacial de N núcleos e M electrões é dada por:

$$E_{Tot} = E_{Ele}(q_N) + V_{NN} \quad (2.2)$$

em que as duas parcelas representam, respectivamente, a energia electrónica para a geometria nuclear considerada e a correspondente energia de repulsão internuclear.

A aproximação de Born-Oppenheimer, representa uma simplificação considerável na determinação de estados electrónicos em sistemas moleculares. No entanto, só podem ser obtidas soluções analíticas da equação de Schrödinger electrónica para sistemas monoelectrónicos [3,4] dada a existência do termo repulsivo interelectrónico no Hamiltoniano. Surge então, um método aproximado de cálculo, o *Método Variacional*, que fornece o critério do valor próprio da energia mais baixo E_0 ($E \geq E_0$), de modo a minimizar a expressão:

$$E_{Ele} = \langle \Psi_{Ele} | \mathcal{H}_{Ele} | \Psi_{Ele} \rangle \quad (2.3)$$

correspondente à energia de um estado polieletrónico representado pela função Ψ_{Ele} .

Um cálculo variacional é de difícil convergência e apresenta dificuldades significativas em termos computacionais. Por isso, é de grande interesse que a função de onda seja aproximada por um único determinante de Slater (produto antissimetrizado de orbitais moleculares de spin). A função de estado total do referido sistema, suposto de *camada fechada*, pode ser definida então pela equação:

$$\Psi_{Ele}(q_M, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\psi_1 \psi_2 \dots \psi_N] \quad (2.4)$$

Nestes sistemas moleculares considera-se um número par de electrões M , distribuídos por $M/2$ orbitais funções de coordenadas espaciais ϕ_i , cada uma definindo duas orbitais-spin, pela associação das funções de spin α ou β . Mantendo a condição de normalização do determinante, o valor esperado da energia será dado por:

$$E_{Ele} = 2 \sum_i^{M/2} H_{ii} + \sum_{i=1}^{M/2} \sum_{j=1}^{M/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.5)$$

Os termos H_{ii} , J_{ij} e K_{ij} representam, respectivamente, a energia cinética e a interacção do electrão da orbital ψ_i com os N núcleos, o integral de *Coulomb* e o integral de *permuta*.

A expressão da energia electrónica total (2.5) é então minimizada, mantendo a condição de ortonormalização das funções ψ_i , o que conduz às equações diferenciais de Hartree-Fock [5,6]:

$$\mathcal{F} \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (2.6)$$

onde ε_i é a energia de um electrão ocupando a orbital ψ_i e \mathcal{F} é o operador de Fock.

$$\mathcal{F} = h_i(1) + \sum_j^{M/2} (2J_j(1) - \mathcal{K}_j(1)) \quad (2.7)$$

O operador de Fock introduz os operadores de *Coulomb* e de *permuta*, que estão relacionados com os correspondentes integrais, já atrás referidos.

De acordo com este modelo, admite-se que o movimento de um electrão é condicionado pelo campo criado pelos núcleos e pela distribuição média dos restantes electrões desprezando-se, portanto, as repulsões interelectrónicas instantâneas. Com as deduções anteriores chega-se a equações monoelectrónicas que permitem determinar as funções monoelectrónicas e as suas respectivas energias. A energia total do sistema será, agora, definida por:

$$E_{Ele} = 2 \sum_i^{M/2} \varepsilon_i - \sum_i^{M/2} \sum_j^{M/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.8)$$

Da resolução destas equações surge um problema, pois o operador \mathcal{F} depende das soluções obtidas. Para o ultrapassar adopta-se um método iterativo em que se diz ter atingido o campo auto-consistente (SCF) [7] de Hartree-Fock quando os valores obtidos em iterações consecutivas não difiram mais que um certo valor pré-estabelecido, que constitui o critério de convergência.

Dada a dificuldade na implementação das equações de Hartree-Fock a moléculas não-lineares, Roothaan [8] propôs a representação das orbitais ψ_i como uma combinação linear de um conjunto de p orbitais atómicas de base fixas $\{\chi_\mu\}^p$:

$$\psi_i = \sum_\mu C_{\mu,i} \chi_\mu \quad (2.9)$$

Assim, por substituição desta expressão na eq. (2.6), as equações de Hartree-Fock transformam-se nas equações matriciais de valores próprios:

$$\sum_v^p \mathcal{F}_{\mu\nu} C_{v,i} = \varepsilon_i \sum_v^p S_{\mu\nu} C_{v,i} \quad ; \quad \mu = 1, 2, \dots, p \quad (2.10)$$

Estas são definidas pelos elementos da matriz de sobreposição entre orbitais atómicas $S_{\mu\nu}$ e do operador matricial de Fock $\mathcal{F}_{\mu\nu}$.

Uma vez que os parâmetros variacionais a determinar são os coeficientes $C_{v,i}$ dos quais as próprias matrizes são dependentes, recorre-se também a um processo iterativo.

Com este método, a interpretação dos resultados moleculares é baseada nas propriedades dos átomos constituintes, o que o torna mais consistente e útil relativamente a outros.

A teoria de Hartree-Fock tem a vantagem de permitir cálculos simples e, conseqüentemente, de baixo custo computacional. No entanto, em muitos casos, a exactidão deste método é insuficiente devido ao facto das energias calculadas apresentarem um erro inerente à própria aproximação do método do campo auto-consistente, resultante da substituição das repulsões interelectrónicas instantâneas por valores médios de repulsão entre cada electrão e os restantes [9]. Isto implica um maior afastamento entre os electrões, o que conduz a uma energia de repulsão electrostática menor e, conseqüentemente, uma energia

total do sistema a considerar calculada por excesso. Sob o ponto de vista energético, tal erro traduz-se na designada *energia de correlação*, $E_{Ele}^{correl.}$. Esta representa habitualmente menos de 1% da energia total do sistema e é definida como [10]:

$$E_{Ele}^{correl.} = E_{Ele}^{ex.} - E_{Ele}^{lim.HF} \quad (2.11)$$

onde $E_{Ele}^{ex.}$ é a energia exacta, não relativista, e $E_{Ele}^{lim.HF}$ é a energia no chamado limite de Hartree-Fock. Esta energia é obtida a partir de uma função de onda monoconfiguracional onde as orbitais moleculares associadas são completamente flexíveis. Isto corresponde, dentro da aproximação de Roothaan, a representar a parte espacial de cada orbital molecular como uma expansão infinita de funções de base atómicas.

Na teoria do Funcional da Densidade, a permuta resultante da natureza quântica dos electrões que faz parte da metodologia Hartree-Fock é substituída por uma expressão mais geral, o *funcional*^(*) de *permuta-correlação*, da qual fazem parte a energia de permuta e a correlação electrónica. De acordo com esta teoria, para um sistema de M electrões é permitido substituir as complexas função de onda $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_M)$ e equação de Schrödinger a ela associada pela mais simplificada densidade electrónica $\rho(r)$ e esquemas de cálculo associados.

2.2.2 – Teorema de Hohenberg e Kohn

O principal objectivo dos métodos DFT é a criação de funcionais que relacionem a densidade electrónica de um sistema com a sua energia [11-15]. Tendo como comparação as aproximações referidas anteriormente e esta noção de funcional, parece claro que o funcional da energia pode ser dividido em três partes, energia cinética, $T[\rho]$, atracção entre o núcleo e os electrões, $V_{ne}[\rho]$, e repulsão electrão-electrão, $V_{ee}[\rho]$ (a repulsão núcleo-núcleo é uma constante na aproximação de Born-Oppenheimer). Fazendo ainda referência à teoria de Hartree-Fock, o termo $V_{ee}[\rho]$ pode ser dividido nas partes de Coulomb e de permuta, $J[\rho]$ e $K[\rho]$, os quais incluem implicitamente a energia de correlação em todos os termos. Os funcionais $V_{ne}[\rho]$ e $J[\rho]$ são dados pelas suas expressões clássicas, em que o factor 1/2

(*) Uma *função* é uma forma de criar um número a partir de uma série de *variáveis* (coordenadas). Um *funcional* é igualmente uma forma de criar um número mas, a partir de uma *função* que, por sua vez, é dependente de variáveis. A função de onda e a densidade electrónica são funções, enquanto que a energia que depende de uma função de onda ou da densidade electrónica é um funcional. Vamos denominar uma função que depende de variáveis com parêntesis, $f(x)$, e para um funcional que depende de uma função vamos utilizar parêntesis rectos, $F[f]$.

em $J[\rho]$ permite a integração espacial para ambas as variáveis.

$$V_{\text{nc}}[\rho] = \sum_a \int \frac{Z_a \rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{r}|} d\mathbf{r} \quad (2.12)$$

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (2.13)$$

O conceito de *funcional de densidade* para a energia surgiu, já nos anos 20 com L. H. Thomas [16] e E. Fermi [17,18], como base para o desenvolvimento dos modelos aproximados da distribuição dos electrões num átomo. Foi proposto então um esquema baseado na densidade electrónica $\rho(\mathbf{r})$ de um sistema, onde era assumido que o movimento dos electrões não estava correlacionado e que a energia cinética de um sistema polieletrónico podia ser descrita por uma aproximação local. A origem desta aproximação deve-se aos resultados para electrões livres, onde a energia cinética é descrita por $[\rho(\mathbf{r})]^{5/3}$. Segundo este modelo, a energia do estado fundamental de um átomo com M electrões é dada por:

$$E_{\text{TF}}[\rho] = T_{\text{TF}}[\rho] + J[\rho] + V_{\text{nc}}[\rho] \quad (2.14)$$

com

$$T_{\text{TF}}[\rho] = C_F \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad \text{em que} \quad C_F = \frac{3}{10} (3\pi)^{2/3} \quad (2.15)$$

onde o primeiro termo $T_{\text{TF}}[\rho]$ é a energia cinética (aproximada), o segundo $J[\rho]$ a energia de Coulomb do sistema (usado para aproximar a energia de repulsão electrão-electrão) e o último $V_{\text{nc}}[\rho]$ o termo correspondente à energia de atracção núcleo-electrão [11]. Assumindo que a densidade electrónica minimiza o funcional da energia $T_{\text{TF}}[\rho]$, sob a restrição $M = \int \rho d\tau$, a densidade electrónica do estado fundamental deve satisfazer o princípio variacional:

$$\delta \left\{ E_{\text{TF}}[\rho] - \mu \left(\int \rho d\tau - M \right) \right\} = 0 \quad (2.16)$$

sendo μ o multiplicador de Lagrange introduzido para preservar o número de electrões e que, associado à conservação da partícula, é definido como o *potencial químico* do sistema [12],

$$\mu = \frac{E_{\text{TF}}[\rho]}{\delta \rho} \quad (2.17)$$

Apesar das modificações introduzidas na teoria de Thomas-Fermi (TF), esta era primitiva quando aplicada a moléculas e, conseqüentemente, vista como uma aproximação à *teoria do funcional da densidade*. Como tal, teve um sucesso limitado na descrição de sistemas reais, maioritariamente no ramo da física atómica devido à não inclusão de termos de permuta e de correlação. Apesar de tudo, o trabalho de Thomas e Fermi serviu como uma semente que originou o aparecimento de outras metodologias dos funcionais de densidade pois descreve a função de onda Ψ de um modo simples.

Em 1930, Dirac [19] propôs a inclusão de efeitos de permuta através da adição de um termo,

$$K_D[\rho] = -C_X \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad \text{em que} \quad C_X = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \quad (2.18)$$

derivado da densidade de energia de permuta para um sistema homogéneo. Este novo modelo denominou-se de Thomas-Fermi-Dirac (TFD). No entanto, como faz uma aproximação a um gás de electrões uniforme não teve uma aplicação bem sucedida a sistemas moleculares e atómicos. As energias totais possuem um erro entre 15-50%, mas o pior ainda, é que ambas as teorias TF e TFD não prevêem ligações (moléculas simplesmente não existem).

Já na década de 50, Slater [20] sugeriu a adição aos termos de Hartree-Fock de um potencial aproximado de permuta-correlação proporcional a $n^{1/3}$. Posteriormente, Gáspár [21] adoptou a aproximação de Dirac para a energia de permuta e, usando o princípio variacional, derivou um novo potencial de permuta. As soluções das equações resultantes deste novo potencial reproduziam bastante bem as funções próprias e os valores próprios de HF. Esta foi a primeira demonstração de que, mesmo para densidades electrónicas não uniformes, os resultados para este tipo de sistemas eram bastante satisfatórios. As ideias de Slater, conjuntamente com a teoria de Hartree-Fock, deram origem ao método de Hartree-Fock-Slater, também denominado por método $X\alpha$. Este foi um dos primeiros esquemas, baseado na teoria dos funcionais de densidade, a serem usados para sistemas com mais do que um electrão. Foi usado durante mais de vinte anos em aplicações no ramo da Física do estado sólido.

Ambos os métodos, método de Thomas-Fermi e o esquema $X\alpha$, usam a noção de que um sistema electrónico pode ser expresso em termos da sua densidade.

Foi só com Hohenberg e Kohn (1964) [22] que se constituiu um formalismo fundamentado, com os teoremas por estes propostos.

No *teorema da existência* defendem que a energia do estado fundamental E é unicamente determinada pela correspondente densidade electrónica $\rho(\mathbf{r})$, ou seja, $E = E[\rho(\mathbf{r})]$.

O segundo teorema, o *variacional*, prevê o princípio variacional da energia para DFT. Defendem então a existência de um princípio variacional, em que a densidade electrónica do estado fundamental de energia determina, unicamente, as propriedades do estado fundamental do sistema em estudo. Aquela, para o sistema de M electrões, seria obtida pelo princípio variacional:

$$\delta \left\{ E_{\text{HK}}[\rho, \nu] - \mu \left(\int \rho d\tau - M \right) \right\} = 0 \quad (2.19)$$

onde, aqui, $E_{\text{HK}}[\rho, \nu]$ é a energia do estado fundamental definida como um funcional da densidade electrónica ρ e do potencial externo ν (em muitos casos potencial de atracção electrão-núcleo). A quantidade μ passa agora a ser,

$$\mu = \frac{\delta E_{\text{HK}}[\rho, \nu]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \nu(\mathbf{r}) + \frac{\delta F_{\text{HK}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.20)$$

Assim, considerando a densidade electrónica ρ , determinam-se M , ν e todas as propriedades do estado fundamental tais como a energia cinética $T[\rho]$, a energia potencial $V[\rho]$ e a energia total $E_{\text{HK}}[\rho, \nu]$. O funcional para a energia do estado fundamental pode ser expresso por:

$$E_{\text{HK}}[\rho, \nu] = F_{\text{HK}}[\rho] + \int \rho \nu d\tau \quad (2.21)$$

sendo $F_{\text{HK}}[\rho]$, o *funcional universal* de ρ , de particular importância.

$$\begin{aligned} F_{\text{HK}}[\rho] &= \langle \Psi | \mathcal{T} + \mathcal{V}_{\text{ee}} | \Psi \rangle \\ &= T[\rho] + V_{\text{xc}}[\rho] + J[\rho] \end{aligned} \quad (2.22)$$

Na expressão (2.22), Ψ é a função de onda do estado fundamental associada a ρ , \mathcal{T} o operador da energia cinética e \mathcal{V}_{ee} o operador da energia de repulsão electrão-electrão. Este contém, contribuições das energias cinética e potencial onde $T[\rho]$, $V_{\text{xc}}[\rho]$ e $J[\rho]$ correspondem, respectivamente, aos funcionais universais das energias cinética, de permuta-correlação e de Coulomb. No entanto, as formas exactas dos termos $T[\rho]$ e $V_{\text{xc}}[\rho]$ não são conhecidas. Por esta razão, este formalismo, apesar de conter expressões úteis e relações importantes, não teve desenvolvimento prático.

2.2.3 – A metodologia SCF de Kohn-Sham

O grande passo no desenvolvimento da DFT, na continuação dos trabalhos anteriores, ocorre com a derivação de conjuntos de equações monoelectrónicas das quais se pode obter a densidade electrónica – teoria de Kohn-Sham (KS) [23]. Neste método, a necessidade de conhecer a forma exacta de $T[\rho]$ deixa de ser problema, uma vez que se propõe a introdução de N orbitais que possibilitam uma aproximação indirecta a este funcional. Por conveniência, define-se a expressão da energia cinética do estado fundamental anteriormente a qualquer desenvolvimento do método,

$$T = \sum_i^N n_i \langle \psi_i | -1/2 \nabla^2 | \psi_i \rangle \quad (2.23)$$

onde ψ_i e n_i são, respectivamente, as orbitais de spin e os seus números de ocupação ($0 \leq n_i \leq 1$). De acordo com a teoria de Hohenberg–Kohn, T é um funcional da densidade electrónica total num ponto particular do espaço r :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N n_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.24)$$

Kohn e Sham desenvolveram uma teoria usando fórmulas simples como:

$$T_{\text{KS}}[\rho] = \sum_i^M \langle \psi_i | -1/2 \nabla^2 | \psi_i \rangle \quad (2.25)$$

e

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^M |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.26)$$

sendo estas equações um caso particular das (2.23) e (2.24) tendo $n_i = 1$ para M orbitais e $n_i = 0$ para as restantes; estas representações da energia cinética e densidade descrevem um sistema de M electrões cujas interacções são nulas.

Em analogia com a definição de Hohenberg-Kohn do funcional universal $F_{\text{HK}}[\rho]$, Kohn e Sham criaram um *sistema de referência sem interacções*, com o Hamiltoniano

$$\mathcal{H}_{\text{KS}} = \sum_i^M (-1/2 \nabla^2) + \sum_i^M v_{\text{KS}}(\mathbf{r}_i) \quad (2.27)$$

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

$$\Psi_{\text{KS}} = \frac{1}{\sqrt{M!}} \det[\psi_1 \psi_2 \cdots \psi_M] \quad (2.28)$$

em que ψ_i são os M valores próprios mais baixos do Hamiltoniano para um único electrão h_{KS} ,

$$h_{\text{KS}} \psi_i = \left[-1/2 \nabla^2 + v_{\text{KS}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (2.29)$$

A energia cinética $T_{\text{KS}}[\rho]$, descrita em (2.25) agora fica:

$$\begin{aligned} T_{\text{KS}}[\rho] &= \langle \Psi_{\text{KS}} | \sum_i^M (-1/2 \nabla_i^2) | \Psi_{\text{KS}} \rangle \\ &= \sum_{i=1}^M \langle \psi_i | -1/2 \nabla^2 | \psi_i \rangle \end{aligned} \quad (2.30)$$

A definição de $T_{\text{KS}}[\rho]$ conduz a uma restrição indesejável na densidade, ou seja, tem de existir um estado fundamental sem interações. Esta restrição pode, no entanto, ser aliviada definindo $T_{\text{KS}}[\rho]$ para qualquer densidade derivada de uma função de onda antissimétrica.

A quantidade $T_{\text{KS}}[\rho]$ continua a não ser, ainda, o funcional exacto da energia cinética mas sim uma componente sua. Assim, tem-se:

$$F[\rho] = T_{\text{KS}}[\rho] + J[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho] \quad (2.31)$$

onde

$$E_{\text{xc}}[\rho] = T[\rho] - T_{\text{KS}}[\rho] + V_{\text{xc}}[\rho] \quad (2.32)$$

Na expressão (2.31), $E_{\text{xc}}[\rho]$ 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 μ é, agora, definido por:

$$\mu = v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_{\text{KS}}[\rho]}{\delta \rho[\mathbf{r}]} \quad (2.33)$$

e o *potencial efectivo* $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ é dado por:

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}$$

$$= v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad (2.34)$$

com o potencial de permuta-correlação $v_{xc}(\mathbf{r})$

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.35)$$

Com o tratamento de Kohn-Sham a eq. (2.33), 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 $v_{KS}(\mathbf{r}) = v_{eff}(\mathbf{r})$. Sendo assim, para um dado $v_{eff}(\mathbf{r})$, obtém-se $\rho(\mathbf{r})$ que satisfaz (2.33) pela simples resolução das equações para cada electrão M ,

$$\left[-1/2 \nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r})\right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (2.36)$$

e

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^M |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.37)$$

O conjunto de equações (2.34)-(2.37) é denominado de *equações de Kohn-Sham*, muito semelhantes às de Hartree-Fock.

Com este formalismo, $v_{eff}(\mathbf{r})$ depende de $\rho(\mathbf{r})$ através de (2.35); por conseguinte, as equações de Kohn-Sham têm de ser resolvidas pelo método do campo auto-consistente (SCF). Começa-se por um dado $\rho(\mathbf{r})$, determina-se $v_{eff}(\mathbf{r})$ pela expressão (2.34) e encontra-se um novo $\rho(\mathbf{r})$ a partir das duas últimas equações. A energia total pode ser calculada directamente das expressões (2.21) e (2.31), já definidas atrás.

2.2.4 – Funcionais de Permuta-Correlação

Na discussão dos vários tipos de funcionais existentes, é conveniente adoptar algumas notações vulgarmente utilizadas [24]. É normalmente feita uma separação de E_{xc} em duas partes, uma parte de permuta pura E_x e uma outra de correlação E_c ; no entanto não é óbvio que esta seja uma aproximação válida. Cada uma destas energias é muitas vezes escrita em termos de energia por partícula (densidade de energia), ε_x e ε_c .

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_x[\rho(\mathbf{r})]d\mathbf{r} + \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_c[\rho(\mathbf{r})]d\mathbf{r} \quad (2.38)$$

O potencial correspondente da eq. (2.34) é dado pela derivada da energia em relação à densidade,

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})} = \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + \rho(\mathbf{r})\frac{\partial \varepsilon_{xc}(\mathbf{r})}{\partial \rho} \quad (2.39)$$

Tem-se ignorado o spin dos electrões até este ponto. No entanto, a correlação entre electrões de spin paralelo é diferente da correlação entre electrões de spin oposto. A energia de permuta é “por definição” dada como a soma das contribuições das densidades de spin α e β . Os termos da energia cinética, da atracção núcleo-electrão e de Coulomb, são normalmente separáveis,

$$\begin{aligned} E_x[\rho] &= E_x^\alpha[\rho_\alpha] + E_x^\beta[\rho_\beta] \\ E_c[\rho] &= E_c^{\alpha\alpha}[\rho_\alpha] + E_c^{\beta\beta}[\rho_\beta] + E_c^{\alpha\beta}[\rho_\alpha, \rho_\beta] \end{aligned} \quad (2.40)$$

A densidade total é a soma das contribuições de α e β , $\rho = \rho_\alpha + \rho_\beta$, e para um singlete de camada fechada estas são idênticas ($\rho_\alpha = \rho_\beta$). Os funcionais para as energias de permuta e correlação podem ser formulados em termos de densidades de spin separados; no entanto, são por norma dados como funções da polarização de spin normalizada ζ

$$\zeta(\mathbf{r}) = \frac{\rho^\alpha(\mathbf{r}) - \rho^\beta(\mathbf{r})}{\rho^\alpha(\mathbf{r}) + \rho^\beta(\mathbf{r})}, \quad \frac{4}{3}\pi r_s^3 = \rho^{-1} \quad (2.41)$$

em que r_s é o raio do volume efectivo que contém um electrão.

Nas fórmulas seguintes é implicitamente considerado que a energia de permuta é a soma de ambas as densidades α e β .

Hoje em dia, é enorme a investigação realizada para a construção e estudo dos potenciais de permuta e correlação, que quando usados na equação de Kohn-Sham produzam densidades correspondentes a funções de onda de qualidade extremamente elevada [25]. Com o vasto número de investigadores a trabalhar neste ramo, é natural que o número de aproximações para E_x e E_c seja enorme. Tendo como base a aproximação a E_x podemos ter duas classes distintas. Numa das classes, estão classificadas as aproximações que usam somente um funcional E_x , que depende explicitamente da densidade (ou densidade de spin), enquanto que, noutra classe, estão classificadas as aproximações que além de dependerem

explicitamente da contribuição do funcional E_x dependem também de uma contribuição com dependência orbital. Estas categorias de funcionais denominam-se de locais e de gradiente corrigido, para o primeiro caso, ou de funcionais híbridos no segundo caso.

2.2.5 – Métodos Híbridos

Para que o modelo DFT tenha interesse prático é necessário arranjar uma boa aproximação para $E[\rho]$. Neste trabalho foi utilizado 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 é o de Becke [26] com três parâmetros, que inclui uma correcção com o gradiente da densidade, abreviado por B, e o funcional de correlação é o funcional corrigido com o gradiente proposto por Lee, Yang e Parr [27], abreviado por LYP. O modelo B3LYP é definido como:

$$E_{xc}^{\text{B3LYP}} = (1 - a)E_x^{\text{LSDA}} + aE_x^{\text{HF}} + b\Delta E_x^{\text{B88}} + (1 - c)E_c^{\text{LSDA}} + c\Delta E_c^{\text{LYP}} \quad (2.42)$$

onde a , b e c são parâmetros ajustados empiricamente. De todos os funcionais mais recentes, o B3LYP, continua a ser o mais popular até à data uma vez que a sua *performance* global é extremamente elevada. Tem-se tentado melhorar o modelo B3 com a inclusão de mais parâmetros ajustáveis, no entanto a evolução tem sido pequena [28].

2.2.6 – Funções de Base e Pseudopotenciais

As orbitais moleculares ψ_i no tratamento de Kohn-Sham são expressas por combinações lineares de um conjunto de funções de base. O ideal seria representar as orbitais-spin como um conjunto infinito de funções de base, dito completo, mas dada a sua inviabilidade, na prática usa-se um número finito de funções de base e numa forma que facilite o cálculo dos integrais.

Dois tipos de funções de base atómicas têm sido muito usadas, as do tipo Slater (STO) e as do tipo Gaussiano (GTO). Apesar das orbitais do tipo Slater possuírem um comportamento adequado junto ao núcleo, só são aplicadas a átomos e moléculas lineares,

uma vez que o cálculo dos integrais bielectrónicos a vários centros não é eficiente [1]. Em 1950, com Boys, surgiram as orbitais do tipo gaussiano que possuem a forma:

$$\chi_{n,l,m}^{GTO}(r, \theta, \varphi) = N r^{n-1} \exp(-\gamma r^2) \cdot Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (2.43)$$

Estas, pelo facto de serem um produto de duas funções gaussianas centradas em diferentes pontos, já permitem o cálculo dos integrais bielectrónicos, apesar de obrigarem ao uso de um maior número de funções para a mesma precisão de resultados. Para minimizar este inconveniente, agrupam-se várias *gaussianas primitivas*, de modo a reduzir-se o número de coeficientes variacionais a determinar e que se denominam de *gaussianas contraídas*. Se os coeficientes forem os adequados ganha-se tempo de cálculo computacional com pouca perda de precisão [29].

A base de funções atómicas usada neste trabalho, para os átomos não-metálicos, é a 6-31G**, que é aplicável a átomos no intervalo H-Kr. Nesta base, as orbitais atómicas de camadas interiores são representadas pela combinação de seis gaussianas, e as de valência 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 LANL2MB e LANL2DZ, na qual os electrões das camadas interiores são tratados de um modo aproximado, por meio dos pseudopotenciais desenvolvidos por P. J. Hay e W. R. Wadt [30-32]. 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. 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.

2.3 – Vibrações Moleculares

A optimização de geometrias permite estimar a energia electrónica num mínimo local. Mas, como um núcleo numa molécula vibra em torno das suas posições de equilíbrio, é essencial ter em conta cálculos de frequências vibracionais que permitem a classificação de um dado ponto estacionário encontrado por um método de optimização de geometrias [29].

Os cálculos de frequências vibracionais introduzem sempre erros, que dependem do método de cálculo e das bases de funções usadas. Para corrigir esses erros sistemáticos, os valores obtidos teoricamente são multiplicados por determinados factores de correcção, já perfeitamente determinados para cada combinação método/base de funções e encontrados na literatura.

As frequências de infra-vermelho calculadas, depois de escalonadas, podem ser comparadas com as dos espectros experimentais (neste caso, RAIRS), o que permite não só a confirmação da geometria óptima da molécula como a comprovação de especulações experimentais sobre possíveis ressonâncias de Fermi. São pois, um auxiliar precioso na interpretação, compreensão e previsão de espectros vibracionais experimentais.

2.3.1 – Modos vibracionais

Num sistema molecular com N núcleos de massa m_i , pela hipótese de Born-Oppenheimer, o hamiltoniano nuclear é definido por:

$$\mathcal{H}_{nuc} = \mathcal{T}_{nuc} + \mathcal{V}_{nuc} \quad (2.44)$$

sendo \mathcal{T}_{nuc} e \mathcal{V}_{nuc} , respectivamente, os operadores das energias cinética nuclear e total (potencial nuclear).

Expandindo a energia potencial nuclear \mathcal{V}_{nuc} numa série de Taylor na vizinhança da geometria de equilíbrio e desprezando os termos de ordem superior à segunda derivada (*aproximação harmónica*), tem-se

$$V_{nuc} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} k_{ij} x_i x_j \quad (2.45)$$

onde o somatório se estende aos $3N$ deslocamentos cartesianos x_i e x_j , e k_{ij} é designado por *constante de força generalizada*:

$$k_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V_{nuc}}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{eq} \quad (2.46)$$

Nesta expressão está implícita a influência do deslocamento vibracional de um átomo na força restauradora experimentada por um outro átomo.

Introduzindo agora, como simplificação, as coordenadas de deslocamento pesado q_i , em que

$$q_i = m_i^{1/2} x_i \quad (2.47)$$

com m_i , a massa do núcleo deslocado por x_i temos, por substituição, a expressão da energia potencial na forma:

$$V_{nuc} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} K_{ij} q_i q_j \quad (2.48)$$

k_{ij} é denominado de *constante de força ponderada*.

$$K_{ij} = \frac{k_{ij}}{(m_i m_j)^{1/2}} = \left(\frac{\partial^2 V_{nuc}}{\partial q_i \partial q_j} \right)_{eq} \quad (2.49)$$

Neste sistema de coordenadas, a energia cinética total é dada por:

$$T_{nuc} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \dot{q}_i^2 \quad (2.50)$$

Então, a energia total pode ser expressa na forma

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} K_{ij} q_i q_j + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \dot{q}_i^2 \quad (2.51)$$

A dificuldade em usar termos cruzados na expressão da energia potencial nuclear ($i \neq j$), conduziu à possibilidade de encontrar novas combinações lineares Q_i das coordenadas pesadas q_i de um modo que a energia total fica sem termos cruzados:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} k_i Q_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \dot{Q}_i^2 \quad (2.52)$$

Estas combinações lineares são denominadas *coordenadas normais* ou *modos normais* pois efectuam a separação dos três modos normais de translação, dos três modos normais de rotação (dois se a molécula for linear) e dos $3N-6$ modos normais de vibração ($3N-5$ se a molécula for linear) [1]. Os modos de translação e rotação reflectem deslocamentos nucleares para os quais $V_{nuc} = 0$, logo os seis coeficientes k_i correspondentes têm de ser nulos. Os modos normais que descrevem vibrações, reflectem deslocamentos nucleares para os quais $\Delta V_{nuc} > 0$, ou seja, $k_i > 0$.

Uma vez que a expressão (2.52) é uma soma de termos, o operador hamiltoniano também o vai ser

$$\mathcal{H}_{vib} = \sum_{i=1} \mathcal{H}_i \quad (2.53)$$

e, conseqüentemente, a função de onda vibracional da molécula é um produto de funções de onda para cada modo:

$$\psi = \psi_{v_1}(Q_1)\psi_{v_2}(Q_2)\dots = \prod_i \psi_{v_i}(Q_i) \quad (2.54)$$

Existem $3N-6$ factores para uma molécula não linear e $3N-5$ factores para uma molécula linear. Cada factor satisfaz a equação de Schrödinger da forma

$$\mathcal{H}_i\psi(Q_i) = E\psi(Q_i) \quad (2.55)$$

que é a equação de Schrödinger para um oscilador harmónico de massa unitária e constante de força k_i . Os níveis de energia são

$$E_{v_i} = \left(v_i + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_i \quad , \quad \omega_i = k_i^{1/2} \quad \text{e} \quad v_i = 0,1,2,\dots \quad (2.56)$$

e as funções de onda

$$\psi_{v_i} = N_{v_i} H_{v_i}(y_i) e^{-y_i^2/2} \quad , \quad y_i = \left(\frac{\omega_i}{\hbar}\right)^{1/2} Q_i \quad (2.57)$$

onde N_{v_i} é a constante de normalização. Sendo assim, a energia total vibracional da molécula na aproximação harmónica é:

$$E = \sum_{i=1} \left(v_i + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_i \quad , \quad v_i = 0,1,2,\dots \quad (2.58)$$

e a função de onda vibracional global é o produto dos factores dados na equação (2.57).

O estado vibracional é $|v_1 v_2 \dots\rangle$, com $v_1 v_2 \dots$ os números quânticos dos modos 1,2,... O estado vibracional fundamental é $|0_1 0_2 \dots\rangle$ e a energia a ele associada, *energia do ponto zero*, é definida como:

$$E_0 = \frac{1}{2} \sum_{i=1} \hbar\omega_i \quad (2.59)$$

A função de onda deste mesmo estado fundamental é um produto de funções gaussianas dado $H_0(y) = 1$:

$$\psi_0 = N \prod_{i=1} e^{-y_i^2/2} = N e^{-y^2/2} \quad , \quad y^2 = \sum_{i=1} y_i^2 \quad (2.60)$$

em que N é o produto de todas as constantes de normalização de todos os modos. Assim, pode-se concluir que, pelo facto das coordenadas normais e seus quadrados aparecerem simetricamente na aproximação harmónica, a função de onda do estado fundamental vibracional é totalmente simétrica segundo todas as operações de simetria da molécula.

Segundo a aproximação harmónica, apenas as transições do tipo $|0_1 0_2 \dots\rangle \rightarrow |1_1 0_2 \dots\rangle$, ou seja, $\Delta v = \pm 1$ são permitidas por simetria. Deste conjunto de transições permitidas, as mais prováveis são as que ocorrem entre o estado fundamental e estados monoexcitados, que dão origem às chamadas bandas fundamentais.

No entanto, na prática anarmonicidades têm de ser consideradas, para que transições diferentes ocorram com diferentes números de onda. É possível distinguir dois tipos de anarmonicidade: eléctrica e mecânica. A primeira é devida a uma expansão não-linear do momento dipolar segundo as coordenadas dos modos normais e pode ser responsável pelo aparecimento de sobretons. Estes são transições em que para um mesmo modo normal $\Delta v > 1$. A anarmonicidade mecânica provém da anarmonicidade de forças interatómicas, podendo originar fenómenos como a combinação de dois modos normais fundamentais e ressonância de Fermi. A combinação de dois modos fundamentais surge da excitação simultânea de mais de um modo, enquanto que a ressonância de Fermi é a interacção entre uma banda fundamental e uma banda de combinação ou sobreton. O acoplamento resultante da ressonância de Fermi, deve-se à introdução de termos não harmónicos cúbicos na energia potencial e implica o aparecimento de duas bandas de intensidades semelhantes, uma de cada lado da banda esperada.

2.3.2 – Ressonância de Fermi

O fenómeno da ressonância de Fermi ocorre se um ou mais modos sobretons ou combinações forem aproximadamente degenerados com um modo fundamental de igual simetria. O acoplamento por ressonância origina a transferência de intensidade dos modos fundamentais para os sobretons e provoca o afastamento entre as energias dos modos envolvidos no acoplamento. Este tipo de interacção, que tem sido discutida teoricamente [33] e experimentalmente demonstrada [34,35], surge não só para modos intramoleculares, mas também para combinações entre vibrações locais e não-locais em superfícies.

Os sobretons vibracionais na maioria das moléculas são fracos e difíceis de detectar. Na aproximação harmónica, sobretons e combinações não são permitidos, e mesmo quando é introduzida anarmonicidade, a probabilidade de transição para um sobreton diminui com o aumento da diferença da energia entre os estados inicial e final. No entanto, se os modos vibracionais sobretons ou combinações interagirem com modos fundamentais, as suas intensidades podem variar dramaticamente devido à ressonância de Fermi [36].

Na abordagem mais simples das vibrações de uma molécula, considera-se que a função de onda vibracional é dada pelo produto das funções de onda associadas à coordenada normal Q_i , e que as funções próprias vibracionais formam um espaço vectorial em que o Hamiltoniano vibracional $\mathcal{H}_{vib}\psi = E\psi$ dá origem a uma matriz diagonal [37,38].

$$\mathcal{H}_{vib} \begin{bmatrix} \psi(Q_1) \\ \psi(Q_2) \\ \vdots \\ \psi(Q_i) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} E(Q_1) & 0 & \dots & 0 \\ 0 & E(Q_2) & \dots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & \dots & E(Q_i) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \psi(Q_1) \\ \psi(Q_2) \\ \vdots \\ \psi(Q_i) \end{bmatrix} \quad (2.61)$$

A energia vibracional total é apenas a soma de todas as energias $E(Q_i)$. Esta descrição é válida na condição de que todos os níveis de energia estejam bem espaçados e que não interactuem. No entanto, existe a possibilidade do fenómeno ressonância de Fermi ocorrer desde que os modos envolvidos pertençam à mesma espécie de simetria e que tenham energias próximas, isto é, sejam quase degenerados. Quando uma mistura ocorre, os modos perdem a sua identidade, e os resultantes têm que ser descritos por combinações lineares dos modos que interactuam. Considere-se que numa molécula poliatómica dois modos de energias E_n e E_m , correspondendo a funções de onda ψ_n e ψ_m , são quase degenerados, e que existe um operador H' de acoplamento dipolar, que origina a mistura dos dois estados n e m :

$$E_{nm} = \langle \psi(Q_n) | H' | \psi(Q_m) \rangle \quad (2.62)$$

Neste caso, o Hamiltoniano original já não pode ser escrito na forma diagonal e a matriz terá a forma seguinte [37]:

$$\begin{bmatrix} \psi(Q_1) & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \psi(Q_2) & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & & & \\ 0 & 0 & E_n & E_{nm} & 0 \\ 0 & 0 & E_{nm} & E_m & 0 \\ & & \vdots & & \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \psi(Q_i) \end{bmatrix} \quad (2.63)$$

onde E_{nm} é a constante de acoplamento entre os dois modos em ressonância de Fermi. O determinante parcial contendo a perturbação pode ser resolvido separadamente,

$$\begin{vmatrix} E_n - E & E_{nm} \\ E_{nm} & E_m - E \end{vmatrix} = 0 \quad (2.64)$$

A partir de (2.64) obtém-se a perturbação na energia, que é somada à média das energias dos estados não-perturbados:

$$E = \frac{1}{2}(E_n + E_m) \pm \sqrt{4|E_{nm}|^2 + \delta^2} \quad (2.65)$$

onde $\delta = E_n - E_m$, é a diferença de energia entre os estados em ressonância. As funções de onda dos estados perturbados são descritas por:

$$\psi^+ = (1/N)\{a\psi_m + b\psi_n\} \quad \text{e} \quad \psi^- = (1/N)\{a\psi_m - b\psi_n\} \quad (2.66)$$

onde N é um factor de normalização e a e b são os coeficientes de mistura:

$$a^2 = \frac{\sqrt{4|E_{nm}|^2 + \delta^2} + \delta}{2\sqrt{4|E_{nm}|^2 + \delta^2}} \quad b^2 = \frac{\sqrt{4|E_{nm}|^2 + \delta^2} - \delta}{2\sqrt{4|E_{nm}|^2 + \delta^2}} \quad (2.67)$$

Deste modo, a interacção resulta na mistura dos modos vibracionais, com redistribuição de intensidades e repulsão dos estados electrónicos envolvidos de acordo com a expressão (2.65). Esta mostra que o desvio aumenta com a constante de acoplamento, e as expressões (2.67) indicam que o acoplamento é tanto mais forte quanto menor for a diferença de energia entre os estados, sendo máximo para $\delta = 0$, o que corresponde a modos completamente degenerados.

No cálculo vibracional efectuado são obtidas apenas as frequências dos modos fundamentais, desprezando-se a combinação de modos ou a existência de anarmonicidade. Dado que a zona de alongação C–H do espectro de RAIRS do radical metoxilo do estudo realizado por de Barros *et al.* [39] se encontra fortemente perturbada pela ressonância de Fermi, procedeu-se à tentativa de modelação deste efeito através do cálculo das constantes de acoplamento, tentando assim aproximar as descrições teórica e experimental. Recentemente, a combinação de estudos experimentais e teóricos permitiram a análise da ressonância de Fermi para certos metais de transição, como Cu(111) e Ag(111) [40-43]. No entanto, a orientação inclinada do radical metoxilo adsorvido em Ni(111) e Ru(001), continua a ser questionada.

As interacções entre modos fundamentais e sobretons não são calculadas neste trabalho por primeiros princípios, mas são descritas utilizando um modelo fenomenológico. Este modelo envolve a construção de uma matriz Hamiltoniano efectivo (H) de dimensão $N \times N$, onde N é o número total de modos não-perturbados fundamentais e sobretons envolvidos [44]. Na matriz Hamiltoniano efectivo os modos não-perturbados são colocados na diagonal principal da matriz e as interacções entre eles (constantes de acoplamento) correspondem aos seus elementos não-diagonais [38]. Procura-se então obter as constantes de acoplamento que dão a melhor solução para o problema de valores próprios:

$$H = \Psi E \Psi^{-1} \quad (2.68)$$

Nesta equação, E é a matriz diagonal que contém os valores próprios de H (modos vibracionais perturbados) e Ψ a matriz que contém os respectivos vectores próprios, i.e., com as funções de onda finais dos modos vibracionais perturbados. Note-se que cada uma destas funções será uma combinação linear dos modos vibracionais não-perturbados.

Como já referido, a região de alongação C–H do radical metoxilo é fortemente influenciada pela ressonância de Fermi entre os sobretons das deformações do grupo metilo ($2 \times \delta_{\text{CH}_3}$) e o modo fundamental de alongação simétrico (ν_{sCH_3}), resultando em transferência de intensidade dos segundos para o primeiro e, ainda em repulsão entre os estados envolvidos [36,40]. Como aproximação inicial, desprezam-se as interacções com o modo ν_{asCH_3} (A'), o que parece razoável dado que esta é geralmente mais fraca quando comparada com a existente com o modo simétrico [41]. Isto, resulta numa matriz simétrica Hamiltoniano efectivo na qual os elementos não-diagonais são as constantes de acoplamento para $\nu_{\text{sCH}_3}/2 \times \delta_{\text{sCH}_3}$ (A'), $\nu_{\text{sCH}_3}/2 \times \delta_{\text{asCH}_3}$ ($A'+A''$) e $\nu_{\text{sCH}_3}/2 \times \delta_{\text{asCH}_3}$ (A'). O sobretom com origem no modo δ_{asCH_3} (A'') é aqui designado por $2 \times \delta_{\text{asCH}_3}$ ($A'+A''$), mas pertence à representação A' , podendo por isso combinar-se com o modo ν_{sCH_3} (A') [38,46]. A matriz Hamiltoniana simétrica vem:

$$H = \begin{bmatrix} v_1 & w_{12} & w_{13} & w_{14} \\ w_{21} & v_2 & w_{23} & w_{24} \\ w_{31} & w_{32} & v_3 & w_{34} \\ w_{41} & w_{42} & w_{43} & v_4 \end{bmatrix} \quad (2.69)$$

Na diagonal principal são introduzidos os quatro modos pela ordem acima referida: $v_1 - \nu_s\text{CH}_3$, $v_2 - 2\times\delta_s\text{CH}_3$ (A'), $v_3 - 2\times\delta_{as}\text{CH}_3$ (A'+A'') e $v_4 - 2\times\delta_{as}\text{CH}_3$ (A'). Desprezam-se as interações entre sobretens dadas pelas constantes de acoplamento Darling-Dennison w_{23} , w_{24} e w_{34} (iguais a 0). Esta aproximação justifica-se pelo facto de a anarmonicidade dos modos de deformação metílicos ser muito pequena quando comparada com a das elongações, tornando as constantes de Darling-Dennison várias ordens de grandeza inferiores às de ressonância de Fermi [47,48]. A matriz simétrica toma a forma:

$$H = \begin{bmatrix} v_1 & w_{12} & w_{13} & w_{14} \\ w_{21} & v_2 & 0 & 0 \\ w_{31} & 0 & v_3 & 0 \\ w_{41} & 0 & 0 & v_4 \end{bmatrix} \quad (2.70)$$

O módulo das constantes de acoplamento w_{12} , w_{13} e w_{14} representa a magnitude de acoplamento por ressonância de Fermi entre os modos $\nu_s\text{CH}_3/2\times\delta_s\text{CH}_3$, $\nu_s\text{CH}_3/2\times\delta_{as}\text{CH}_3$ (A'+A'') e $\nu_s\text{CH}_3/2\times\delta_{as}\text{CH}_3$ (A'), respectivamente. Introduzindo as frequências dos modos vibracionais na ausência de ressonância de Fermi na diagonal da matriz H e respectivas constantes de acoplamento, obtém-se, após diagonalização, a matriz E contendo os modos perturbados por ressonância de Fermi.

A intensidade de cada modo é estimada pelo quadrado dos elementos da primeira linha da matriz dos vectores próprios, assumindo que toda a intensidade do sobretom vem do modo fundamental $\nu_s\text{CH}_3$, com a qual está em ressonância [41].

O processo de cálculo das constantes de acoplamento consiste em fazer variar w_{12} , w_{13} e w_{14} (a partir de zero e com saltos de 1 cm^{-1}) até se encontrar o erro quadrático (ε) mínimo entre as frequências experimentais e os valores próprios de H [41,45], isto é, minimizando o valor de ε :

$$\varepsilon = \sum_{i=1}^4 (\nu_{i,\text{exp}} - \lambda_{i,\text{calc } H})^2 \quad (2.71)$$

Após obtenção das melhores constantes de acoplamento, determinaram-se as frequências (valores próprios) e funções de onda (vectores próprios) dos modos perturbados diagonalizando a matriz H resultante.

Para efectuar este cálculo iterativo, foi desenvolvido um programa em MATLAB 6.0 (Apêndice A2).

Referências

- [1] P. W. Atkins, *Molecular Quantum Mechanics*, 3^a ed., Oxford University Press, New York (1997).
- [2] M. Born e J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.*, **87**, 457 (1927).
- [3] D. R. Bates, K. Ledsham e A. L. Stewart, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, **A246**, 215 (1953).
- [4] H. Wind, *J. Chem. Phys.*, **42**, 2371 (1965).
- [5] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, **24**, 89 (1928).
- [6] V. Fock, *Z. Phys.*, **61**, 126 (1930).
- [7] G. Náray-Szabó, P. R. Surján e J. G. Ángyán, *Applied Quantum Chemistry*, D. Reidel Publishing Company, Boston (1987).
- [8] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, **23**, 69 (1951).
- [9] J. J. C. Teixeira Dias, *Química Quântica – Fundamentos e Métodos*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa (1982).
- [10] P. O. Löwdin, *Adv. Chem. Phys.*, **2**, 207 (1959).
- [11] R. G. Parr e W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York (1989).
- [12] L. J. Bartolotti e K. Flurchick, *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. 7, Ed. K. B. Lipkowitz e D. B. Boyd, VCH Publishers Inc., New York (1996).
- [13] A. St-Amant, *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. 7, Ed. K. B. Lipkowitz e D. B. Boyd, VCH Publishers Inc., New York (1996).
- [14] T. Ziegler, *Chem. Rev.*, **91**, 651 (1991).
- [15] E. J. Baerends e O. V. Gritsenko, *J. Phys. Chem.*, **101**, 5383 (1997).
- [16] L. H. Thomas, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, **23**, 542 (1927).
- [17] E. Fermi, *Rend. Accad. Lincei*, **6**, 602 (1927).
- [18] E. Fermi, *Z. Phys.*, **48**, 73 (1928).
- [19] P. A. M. Dirac, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, **26**, 376 (1930).
- [20] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **81**, 385 (1951).
- [21] R. Gáspár, *Acta Phys. Hung.*, **3**, 263 (1954).
- [22] P. Hohenberg e W. Kohn, *Phys. Rev. B*, **136**, 864 (1964).
- [23] W. Kohn e L. J. Sham, *Phys. Rev. A*, **140**, 1133 (1965).

- [24] C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry – Theories and Models*, John Wiley & Sons Inc., England (2002).
- [25] C. J. Umrigar, X. Gonze, *Phys. Rev. A*, **50**, 3827 (1994).
- [26] A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, **38**, 3098 (1988).
- [27] C. Lee, W. Yang e R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, **37**, 785 (1988).
- [28] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **107**, 8554 (1997).
- [29] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, 5^a Ed., Prentice Hall, New York (2000).
- [30] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, **82**, 270 (1985).
- [31] W.R. Wadt, P. J. Hay, *J. Chem. Phys.*, **82**, 284 (1985).
- [32] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, **82**, 299 (1985).
- [33] K. Burke, D. C. Langreth, M. Persson, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **47**, 15869 (1993).
- [34] U. Engstrom, R. Ryberg, *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 1944 (1997).
- [35] P. Jakob, *J. Chem. Phys.*, **108**, 5035 (1998).
- [36] E. Fermi, *Z. Phys.*, **71**, 250 (1931).
- [37] M Diem, *Introduction to Modern Vibrational Spectroscopy*, John Wiley & Sons, New York (1993).
- [38] E. B. Wilson, J. C. Decius, P. C. Cross, *Molecular Vibrations*, John Wiley & Sons, New York (1980).
- [39] R. B. de Barros, A. R. Garcia and L. M. Ilharco, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 11186 (2001).
- [40] P. Uvdal, A. D. MacKerell, Jr., C. M. Friend, *Phys. Rev. B*, **50**, 12258 (1994).
- [41] R. Ásmundsson, P. Uvdal, *J. Chem Phys.*, **112**, 366 (2000).
- [42] K. Mudalige, S. Warren, M. Trenary, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 2448 (2000).
- [43] M. P. Andersson, P. Uvdal, A. D. MacKerell, Jr., *J. Phys. Chem. B*, **106**, 5200 (2002).
- [44] M. Herman, J. Lievin, J. van der Auwera, *et al.*, *Adv. Chem. Phys.*, **108**, 1 (1999).
- [45] J. P. Champion, A. G. Robiette, I. M. Mills, G. Graner, *J. Mol. Spectrosc.*, **96**, 422 (1982).
- [46] R. L. Carter, *Molecular Symmetry and Group Theory*, John Wiley & Sons, New York (1998).
- [47] J. L. Duncan, D. C. McKean, G. K. Speire, *Mol. Phys.*, **24**, 553 (1972).
- [48] W. Schneider, W. Thiel, *Chem. Phys.*, **159**, 49 (1992).

Capítulo 3 – Resultados

3.1 – Introdução

O objectivo principal do trabalho realizado e aqui relatado, é o de contribuir para a elucidação do fenómeno ressonância de Fermi do radical metoxilo resultante da adsorção dissociativa de metanol na superfície limpa de Ru(001). A adsorção de metanol em Ru(001) modificada com pré-cobertura de oxigénio, foi também objecto de estudo.

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos relativos à interacção do metanol com as superfícies de Ru(001). Os primeiros resultados referem-se à estrutura da espécie adsorvida em estudo. Procede-se de seguida, ao estudo de adsorção desta espécie na superfície limpa de Ru(001) e modelação teórica da ressonância de Fermi. Posteriormente, é analisado o efeito da pré-cobertura de oxigénio na adsorção de metanol em Ru(001).

O tipo de sistema estudado envolve a interacção de uma espécie química na fase gasosa com uma superfície metálica. Uma primeira preocupação foi encontrar uma forma de simular a acção do catalisador sobre a espécie gasosa nas condições experimentais. O método utilizado para resolver este problema deve permitir ao mesmo tempo a execução do trabalho em tempo útil e a obtenção de resultados de confiança. Em todos os cálculos efectuados, usou-se o método híbrido B3LYP incluído no programa de cálculo quântico GAUSSIAN98/03 [1]. Este método além de permitir a obtenção de bons resultados quer para ângulos de ligação quer para distâncias inter-atómicas, mostrou-se em estudos já efectuados como o método DFT mais adequado para o estudo de sistemas envolvendo metais de transição [2,3].

3.2 – Adsorção do radical metoxilo na superfície de Ru(001)

3.2.1 – O radical metoxilo livre

Tal como referido na secção 1.3.3. e já confirmado por RAIRS [4] e EELS [5], o metanol adsorve dissociativamente na superfície limpa de Ru(001) como radical metoxilo ($\text{CH}_3\text{O}\cdot$).

Nos estudos quânticos é conveniente ter uma ideia de qual será a estrutura da espécie em estudo. De modo a ter uma ideia dos parâmetros referentes à geometria interna do $\text{CH}_3\text{O}\cdot$ (figura 3.1), realizou-se um estudo do radical no vácuo. Usando DFT (B3LYP/6-31G**), optimizou-se a geometria do radical metoxilo em relação a todos os seus graus de liberdade (grupo pontual de simetria C_1) e impondo uma simetria C_{3v} como restrição. Obtiveram-se os parâmetros apresentados na tabela 3.1.

Parâmetro	C_1	C_{3v}
E_{tot} / a.u.	-115.055	-115.053
$dist(\text{CO})$ / Å	1.369	1.375
$dist(\text{CH}_a)$ / Å	1.103	1.104
$dist(\text{CH}_b)$ / Å	1.110	1.104
$dist(\text{CH}_c)$ / Å	1.102	1.104
$ang(\text{OCH}_a)$ / °	113.61	111.00
$ang(\text{OCH}_b)$ / °	105.32	111.00
$ang(\text{OCH}_c)$ / °	113.74	111.00
$ang(\text{H}_a\text{OCH}_b)$ / °	115.77	120.00
$ang(\text{H}_a\text{OCH}_c)$ / °	-128.15	-120.00

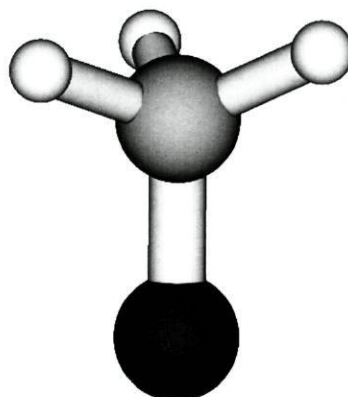


Tabela 3.1 – Energia total e geometria optimizada para o radical metoxilo na fase gasosa.

Figura 3.1 – Radical metoxilo.

De seguida, as frequências vibracionais do metoxilo- d_0 e metoxilo- d_3 para a conformação otimizada mais estável (com simetria C_1) foram calculadas com base nas segundas derivadas analíticas da energia. Os cálculos de frequências introduzem sempre erros sistemáticos cujo valor depende do método de cálculo e das bases de funções usadas. Para corrigir estes erros, os valores obtidos teoricamente para os números de onda devem ser multiplicados por determinados factores de correcção, já determinados e encontrados na literatura. Para o caso concreto do cálculo de frequências usando o método híbrido B3LYP e a base de funções 6-31G**, o respectivo factor de correcção tem o valor de 0.9613, como recomendado [6]. Os números de onda já escalonados resultantes encontram-se representados na tabela 3.2.

Frequências vibracionais / cm^{-1}			
Modos	$\text{CH}_3\text{O}-$	Modos	$\text{CD}_3\text{O}-$
ρCH_3 (A'')	730	ρCD_3 (A'')	576
ρCH_3 (A')	933	ρCD_3 (A')	735
νCO (A')	1079	$\delta_{\text{as}}\text{CD}_3$ (A'')	947
$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ (A'')	1328	$\delta_{\text{s}}\text{CD}_3$ (A')	978
$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ (A')	1329	$\delta_{\text{as}}\text{CD}_3$ (A') + νCO (A')	991
$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$ (A')	1476	$\delta_{\text{s}}\text{CD}_3$ (A') + νCO (A')	1144
$\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$ (A')	2801	$\nu_{\text{s}}\text{CD}_3$ (A')	2008
$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ (A'')	2866	$\nu_{\text{as}}\text{CD}_3$ (A'')	2108
$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ (A')	2904	$\nu_{\text{as}}\text{CD}_3$ (A')	2151

Tabela 3.2 – Frequências de vibração teóricas para o radical metoxilo- d_0 e metoxilo- d_3 .

A zona de alongação C–D é perturbada por ressonância de Fermi entre os modos fundamentais e o primeiro sobretom das deformações. Nesta zona, para além do desvio previsto por substituição isotópica, a ordem dos modos é diferente da observada no radical metoxilo- d_0 . Enquanto nesta, a frequência do modo $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$ é superior às dos modos $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$, no radical metoxilo- d_3 o modo $\delta_{\text{s}}\text{CD}_3$ não só aparece combinado, como possui uma banda fundamental a frequência inferior à do modo $\delta_{\text{as}}\text{CD}_3$ (A').

3.2.2 – Adsorção do metoxilo

Devido à impossibilidade computacional de se utilizarem superfícies metálicas com um número infinito ou mesmo com um número elevado de átomos metálicos, o que se fez na prática foi inicialmente usar agregados metálicos Ru_n , $n=7-13$, os quais permitem reproduzir de um modo bastante aproximado, o comportamento electrónico do centro activo e dos átomos vizinhos desse centro activo, numa superfície metálica hipoteticamente infinita.

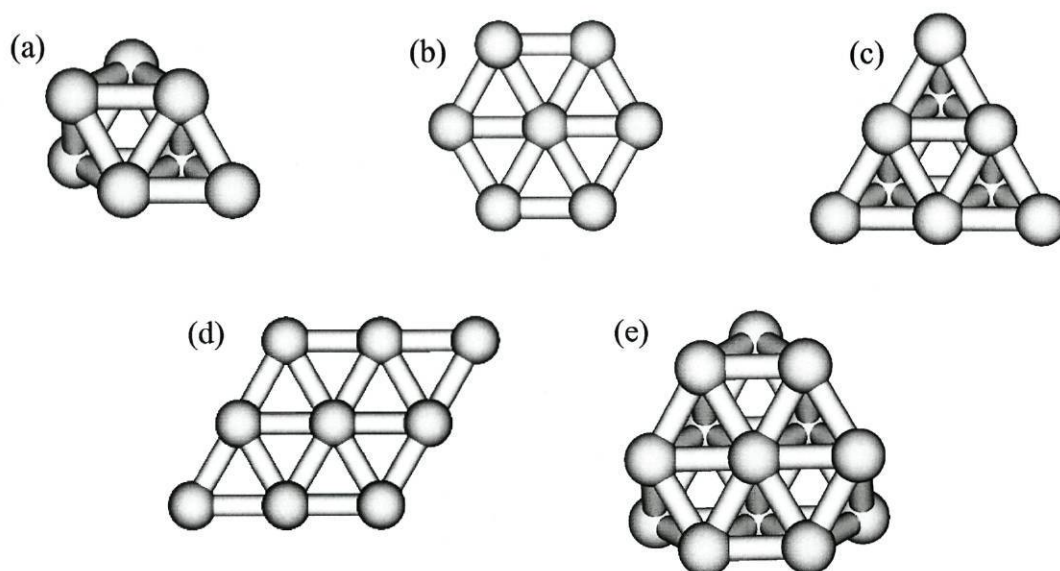


Figura. 3.2 – Agregados metálicos com tamanho e forma distintos usados para simular a superfície de Ru_n , $n=7-13$. (a) simula a adsorção em ponte, hcp e cfc, (b) a adsorção em topo, (c) a adsorção em ponte, hcp e cfc, (d) a adsorção em topo e por último (e) simula todos os possíveis sítios de adsorção.

Nos agregados os átomos de ruténio estão distribuídos em uma/duas camadas e a distância Ru–Ru proveniente de dados cristalográficos é aproximadamente 2.71 Å. A figura 3.2 mostra a forma e dimensão dos agregados metálicos usados para descrever a superfície de ruténio (001).

Os átomos de ruténio são descritos pela base de funções LANL2DZ, que trata os 16 electrões mais externos com duplo zeta e os das camadas interiores 1s, 2s, 3s, 3p e 3d com o potencial efectivo de Hay e Wadt [7-9].

A interacção do CH_3O^- com os agregados metálicos é simulada posicionando o adsorvido com o seu átomo de oxigénio perpendicular e em direcção à superfície metálica em

todos os sítios possíveis de adsorção. Durante estes cálculos o radical foi totalmente otimizado com excepção das suas ligações C–H que foram fixas à distância de 1.1042 Å. Considerou-se que o substrato tinha uma estrutura rígida.

A energia de adsorção, E_{ads} , foi definida da seguinte forma:

$$E_{ads} = - \{ E_{tot}(\text{Ru}_n\text{OCH}_3) - E_{tot}(\text{Ru}_n) - E_{tot}(\text{CH}_3\text{O}^-) \}$$

sendo $E_{tot}(\text{Ru}_n\text{OCH}_3)$ a energia total de CH_3O^- adsorvido no agregado Ru_n e $E_{tot}(\text{Ru}_n)$ e $E_{tot}(\text{CH}_3\text{O}^-)$ as energias totais para o agregado metálico e para o adsorvido no vazio, respectivamente.

O modelo de interacção acima descrito, constitui um sistema de camada aberta, ou seja, com um número total de electrões ímpar. Isto obriga à realização de cálculos para uma multiplicidade de spin global diferente de um. Como se verificou na realização de alguns testes, na prática, tal conduzia a graves problemas de convergência e traduzir-se-ia num enorme aumento do tempo computacional necessário para a realização do cálculo. Deste modo, a solução foi incorporar deliberadamente um átomo de hidrogénio ao agregado, o mais longe possível do CH_3O^- adsorvido, de modo a ter um estado electrónico final de camada fechada singleto para o sistema adsorvido–agregado. Esta estratégia parece razoável uma vez que, o próprio radical metoxilo provém da dissociação de metanol em CH_3O^- e radical H (como experimentalmente observado) e neste estudo apenas interessam as estruturas finais do adsorvido. Além disto, Ricart e colaboradores [10] mostraram que a escolha do estado electrónico não afecta praticamente os mecanismos de ligação.

Os parâmetros obtidos para a adsorção do CH_3O^- nos sítios de adsorção em topo, ponte e cavidades hcp e cfc da superfície de Ru(001) simulada pelos diversos agregados, estão sumarizados na tabela 3.3.

Como se pode observar, tanto a geometria como a energia de adsorção, nos variados sítios, revelam algumas variações entre os agregados metálicos. Este comportamento é o esperado, uma vez que como demonstrado por Mattsson *et al.* para outros sistemas [11], a E_{ads} não varia monotonamente com o tamanho do agregado e as geometrias de adsorção dependem do tamanho e da forma deste (neste caso, especialmente para a adsorção em topo e ponte). Apesar das diferenças, para todos os agregados metálicos, os cálculos prevêm: a ocorrência de adsorção química em todos os sítios possíveis de adsorção; que a estrutura final do CH_3O^- na cavidade hcp é a mais favorável seguida pelo topo; e que a ponte e a cavidade cfc são os sítios onde a adsorção é menos preferencial. Observa-se ainda que, para estes últimos a

inclinação do CH_3O^- adsorvido relativamente à normal à superfície e as distâncias adsorvido–superfície são maiores, o que dá uma certa liberdade de movimento ao grupo metilo.

Agregado	Camadas	Sítio	E_{ads} / eV	$dist(\text{O-Sup.})$ / Å	$ang(\text{C-O-Sup.})$ / °
Ru ₇	(7,0)	topo	1.71	1.95	114
	(4,3)	ponte	1.52	1.81	125
	(4,3)	cfc	1.68	1.73	176
	(4,3)	hcp	1.87	1.58	166
Ru ₉	(9,0)	topo	1.93	1.82	133
	(6,3)	ponte	1.49	1.72	142
	(6,3)	cfc	1.15	1.75	172
	(6,3)	hcp	2.48	1.55	165
Ru ₁₃	(7,6)	topo	1.88	2.05	116
	(7,6)	ponte	1.86	1.75	133
	(7,6)	cfc	1.64	1.76	172
	(7,6)	hcp	2.32	1.59	177

Tabela 3.3 – Parâmetros geométricos calculados e energias de adsorção (E_{ads}) para o CH_3O^- nos diferentes sítios de adsorção do Ru(001).

O radical metoxilo adsorve preferencialmente em cavidades na maioria das superfícies dos metais de transição [12]. No presente estudo, o radical adsorve preferencialmente na cavidade hcp com uma orientação quase perpendicular à superfície metálica (o eixo C–O está inclinado relativamente à normal à superfície de $\sim 1-3^\circ$; ver tabela 3.3 e figura 3.3), o que está de acordo com o recente trabalho experimental de Barros *et al.* [4].

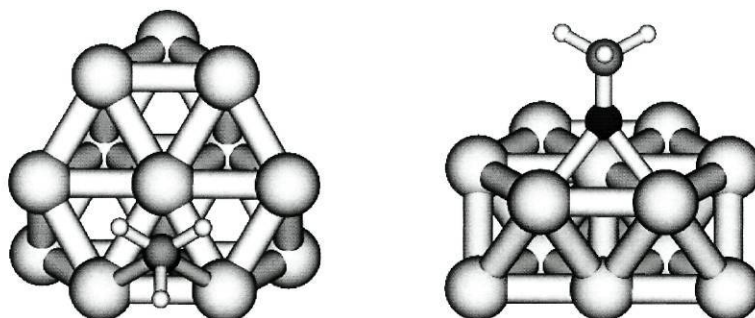


Figura 3.3 – Vistas de topo e lateral da geometria otimizada do radical metoxilo na cavidade hcp do agregado Ru₁₃(7,6).

É de realçar que, estes resultados contrastam com os da adsorção do metoxilo na superfície de cobre(111), na qual os sítios preferenciais são ambas as cavidades cfc e hcp [13].

As energias de adsorção resultantes não foram corrigidas para possíveis erros de sobreposição de funções de base. No entanto, de modo a avaliar se a ordem de estabilidade é preservada este erro foi calculado e verificou-se que, para o sistema $\text{CH}_3\text{O}-\text{Ru}_{13}$, não excede os 0.3-0.4 eV. Após correcção, a tendência qualitativa da diferença entre as energias relativas mantém-se.

A interacção do radical metoxilo com a superfície de Ru(001) envolve transferência de carga entre o substrato metálico e a espécie adsorvida. As cargas de Mulliken calculadas mostram que a superfície metálica é responsável por doação de carga electrónica ao adsorvido e que a maior parte desta provém dos átomos de Ru posicionados próximo do sítio onde ocorre a adsorção (tabela 3.4).

Parâmetro	hcp	topo	ponte	cfc
$q_{\text{adsorvido}} / \text{a.u.}$	-0.26	-0.23	-0.20	-0.23
$q_{\text{Ru}} / \text{a.u.}^a$	+1.02	+1.56	+1.10	+0.86
Ordem de estabilidade	1	2	3	4

^a Carga efectiva dos átomos de Ru mais próximos.

Tabela 3.4 – Cargas de Mulliken calculadas para os diferentes sítios de adsorção do $\text{Ru}_{13}(001)$.

É de notar que, as cargas efectivas do adsorvido seguem a mesma tendência das energias de adsorção, ou seja, a carga maior no adsorvido corresponde à cavidade hcp onde a adsorção é também maior. No entanto, deve-se mencionar que a análise de populações de Mulliken normalmente subestima as cargas totais, sendo esperados valores superiores aos observados na tabela 3.4 para as cargas.

Considerando agora, a variação do momento dipolar em função da distância CH_3O -superfície ao longo da normal à superfície na cavidade hcp representada na figura 3.4, é possível observar um comportamento rectilíneo.

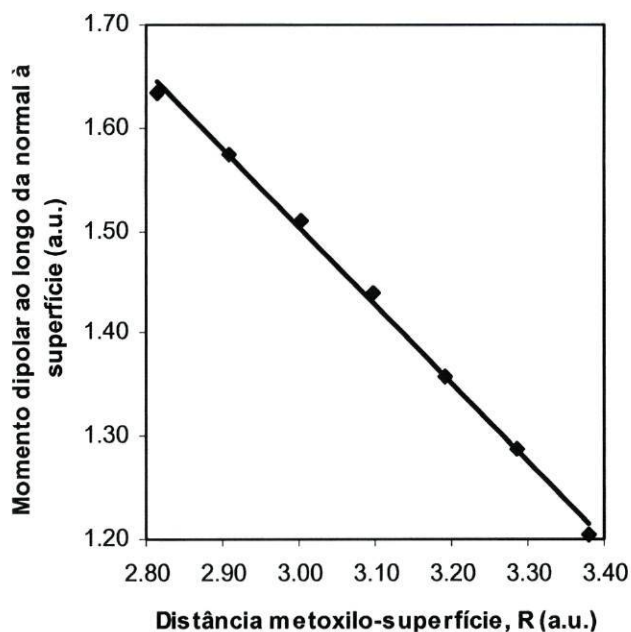


Figura 3.4 – Variação do momento dipolar (1 a.u. = 2.54 D) ao longo da normal à superfície, em função da distância CH₃O–superfície para a cavidade hcp. O valor da primeira derivada da curva do momento dipolar $d\mu/dR$ é -0.8.

O elevado declive da curva do momento dipolar (-0.8) indica uma ligação com um carácter maioritariamente iónico, excluindo os efeitos de polarização [14]. Esta inclinação pode ser utilizada para calcular a carga efectiva do adsorvido, no entanto dá-nos normalmente valores sobrestimados por ~ 35-40% [14]. Perante isto, estima-se que cerca de 0.4-0.5 electrões sejam transferidos da superfície para o CH₃O– na cavidade hcp, um valor próximo do obtido pela análise de populações naturais (NPA) (0.42e).

Também foram calculadas diferenças de densidade electrónica $\Delta\rho$ da seguinte forma:

$$\Delta\rho = \rho_{\text{adsorvido-metal}} - \rho_{\text{adsorvido}} - \rho_{\text{metal}}$$

onde as densidades electrónicas do metal e adsorvido isolados são subtraídas à densidade do sistema CH₃O–metal. A figura 3.5 mostra as zonas de acumulação ($\Delta\rho > 0$, superfície a cheio) e diminuição ($\Delta\rho < 0$, superfície em rede) de densidade electrónica para o metoxilo adsorvido.

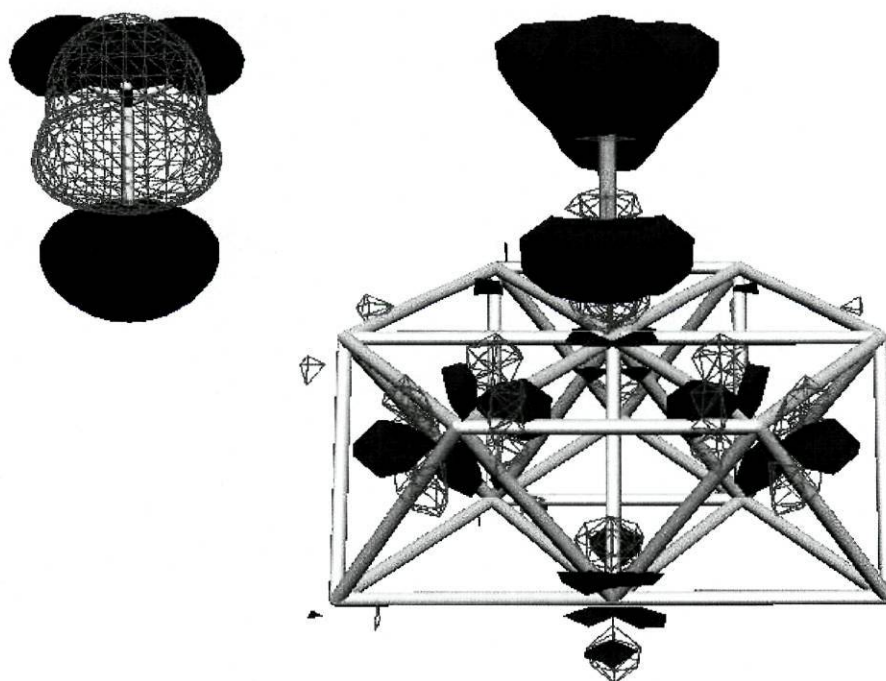


Figura 3.5 – Diferença de densidade electrónica do sistema metoxilo–Ru(001) na cavidade hcp. A superfície a cheio corresponde a acumulação de densidade electrónica (contorno de $\Delta\rho = +0.03$ a.u.) e a superfície em rede corresponde a diminuição de densidade electrónica (contorno de $\Delta\rho = -0.03$ a.u.). A figura inserida à esquerda mostra a HOMO do metoxilo isolado (lóbulo positivo: superfície a cheio, lóbulo negativo: superfície em rede).

As regiões de acumulação de carga estão localizadas principalmente no grupo CH_3 e à volta do átomo de oxigénio. As zonas de diminuição de carga estão concentradas entre o metal e o átomo de oxigénio do metoxilo e também ligeiramente acima do átomo de oxigénio. A transferência de carga durante a formação da ligação à superfície, reflecte a interacção da orbital molecular ocupada de maior energia (HOMO) do adsorvido com a superfície. A HOMO do metoxilo isolado está inserida na figura 3.5. A HOMO tem uma forte contribuição de ambas as orbitais p_y dos átomos de carbono e oxigénio (com os seus lóbulos localizados acima e abaixo do átomo de oxigénio) e também das orbitais s dos átomos de hidrogénio.

Com a finalidade de confirmar os resultados acima, foram realizados cálculos adicionais com três agregados que preservam a simetria tetraédrica das cavidades hcp e cfc. Para tal, inverteu-se o agregado Ru_{13} , ficando-se com o agregado $\text{Ru}_{13}(6,7)$ e utilizou-se um agregado maior $\text{Ru}_{22}(12,10)$, ambos para simular a adsorção na cavidade hcp. Para a cavidade cfc, usou-se o agregado $\text{Ru}_{18}(12,6)$. Para ser possível comparar as E_{ads} de modo a verificar se

a cavidade cfc é também um sítio preferencial tal como a hcp foram efectuados cálculos num agregado de 28 átomos de ruténio, Ru₂₈(18,10) (ver figura 3.6).

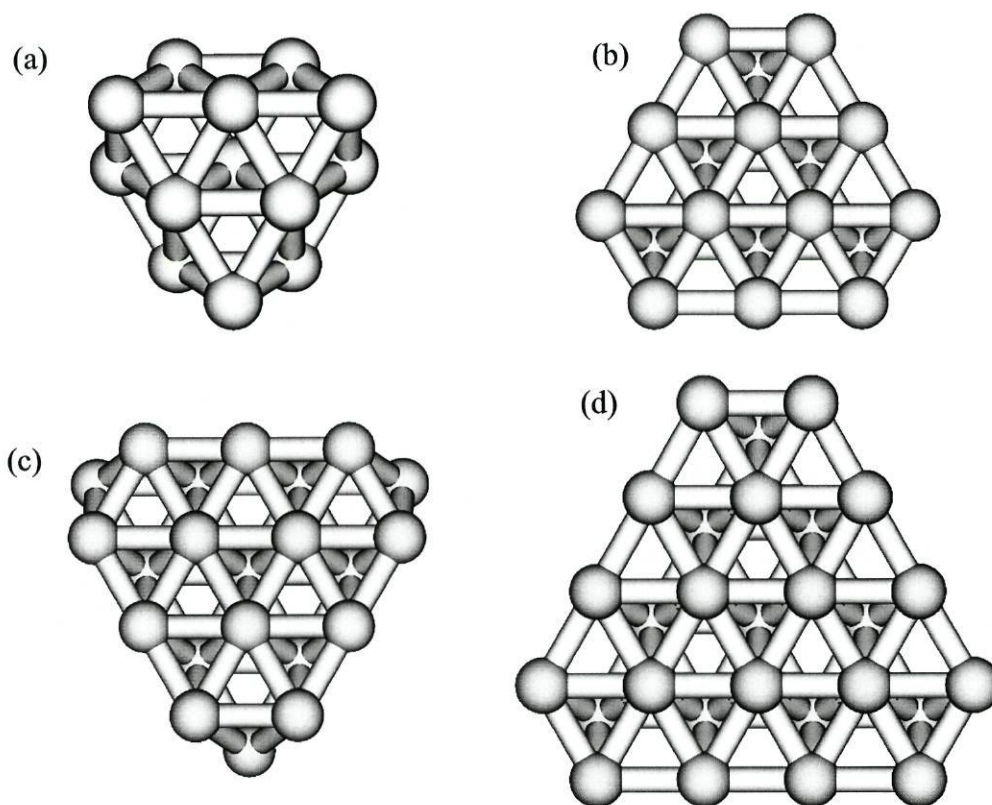


Figura. 3.6 – Agregados metálicos com tamanho e forma distintos usados para simular a superfície de Ru_n, $n=13-28$. (a) e (b) a adsorção em hcp, (c) simula a adsorção em cfc e por último (d) simula todos os sítios possíveis de adsorção.

Estes cálculos foram efectuados, seguindo a mesma estratégia computacional e método já descritos, com excepção do agregado metálico maior Ru₂₈. Para o agregado Ru₂₈, os átomos de ruténio mais próximos da zona de adsorção são descritos com a base de funções LANL2DZ, enquanto que os restantes átomos são tratados com a base LANL2MB. Esta última base é semelhante à LANL2DZ, apenas com a diferença de descrever os 16 electrões mais externos com uma base mínima. Durante os cálculos, ainda para este agregado, o radical foi totalmente optimizado.

Os resultados obtidos são consistentes com os anteriores para a cavidade hcp, o que não acontece para a cavidade cfc (tabela 3.5). Enquanto que para a cavidade hcp os últimos resultados demonstram a preferência por este sítio de adsorção e a pequena orientação inclinada adoptada pelo CH₃O⁻ aquando da adsorção, para a cavidade cfc estes contradizem

os resultados obtidos com os agregados pequenos. Obteve-se uma distância CH₃O–superfície muito menor, e conseqüentemente uma E_{ads} também mais elevada.

Agregado	Camadas	Sítio	E_{ads} / eV	$dist(O-Sup.)$ / Å	$ang(C-O-Sup.)$ / °
Ru ₁₃	(6,7)	hcp	2.22	1.58	179
Ru ₁₈	(12,6)	cfc	2.34	1.50	179
Ru ₂₂	(12,10)	hcp	2.31	1.50	179
Ru ₂₈	(18,10)	cfc	2.40	1.46	177
	(18,10)	hcp	2.37	1.42	179

Tabela 3.5 – Parâmetros geométricos calculados e energias de adsorção (E_{ads}) para o CH₃O– nas cavidades hcp e cfc do Ru(001).

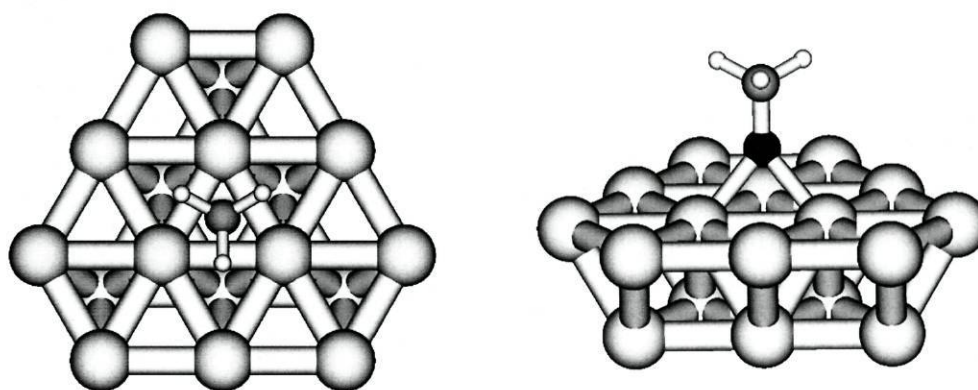


Figura 3.7 – Vistas de topo e lateral da geometria otimizada do radical metoxilo na cavidade cfc do agregado Ru₁₈(12,6).

Tal como verificado anteriormente, a interação do radical metoxilo com a superfície de Ru(001) envolve transferência de carga entre o substrato metálico e a espécie adsorvida (tabela 3.6).

Parâmetro	hcp	cfc
$q_{adsorvido}$ / a.u.	-0.24	-0.25
q_{Ru} / a.u. ^a	+7.30	+7.50
Ordem de estabilidade	2	1

^a Carga efectiva dos átomos de Ru mais próximos.

Tabela 3.6 – Cargas de Mulliken calculadas para as cavidades hcp e cfc do Ru₂₈(001).

A variação da energia de adsorção com a inclinação do eixo C–O do radical é apresentada na figura 3.8. Os parâmetros geométricos foram mantidos constantes.

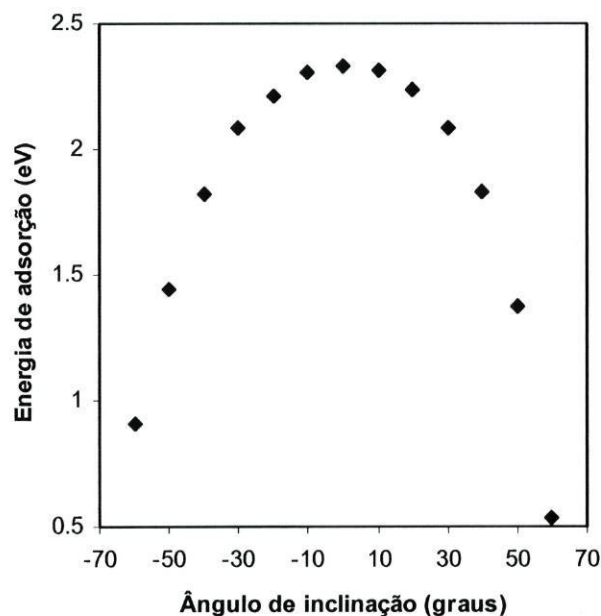


Figura. 3.8 – Efeito da inclinação do eixo C–O na energia de adsorção do radical metoxilo na cavidade cfc do agregado Ru_{18} .

Considerando agora, a variação do momento dipolar em função da distância CH_3O –superfície ao longo da normal à superfície na cavidade hcp representada na figura 3.9, é possível observar um comportamento retilíneo.

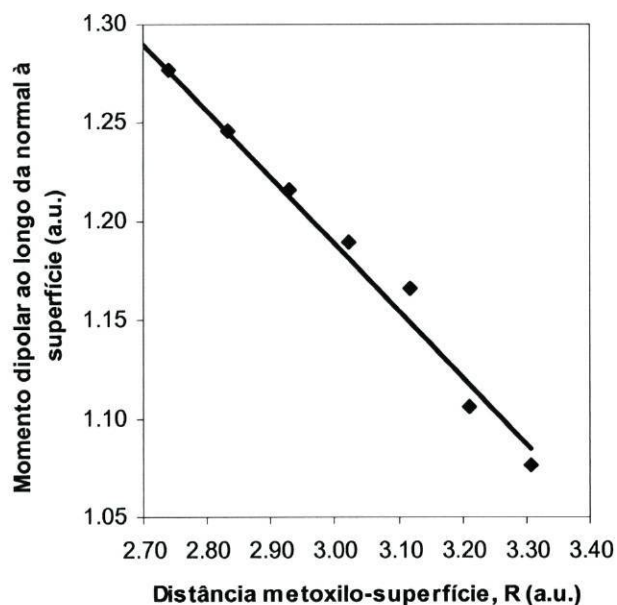


Figura 3.9 – Variação do momento dipolar (1 a.u. = 2.54 D) ao longo da normal à superfície, em função da distância CH_3O –superfície para a cavidade cfc. O valor da primeira derivada da curva do momento dipolar $d\mu/dR$ é -0.3.

O declive da curva do momento dipolar (-0.3) indica uma ligação com um carácter maioritariamente iónico.

Tal como para a cavidade hcp, as regiões de acumulação de carga estão localizadas principalmente no grupo CH₃ e à volta do átomo de oxigénio. As zonas de diminuição de carga estão concentradas entre o metal e o átomo de oxigénio do metoxilo e também ligeiramente acima do átomo de oxigénio.

Na escolha do agregado metálico, para um estudo mais detalhado dos sítios preferenciais de adsorção, escolheu-se o agregado metálico que melhor pudesse representar cada centro activo correspondente a esse modo de adsorção. A julgar pelos resultados obtidos anteriormente para as E_{ads} e geometrias na cavidade hcp, em que parece ter-se alcançado convergência relativamente ao tamanho do agregado, optou-se por usar o agregado Ru₁₃. Relativamente à cavidade cfc, optou-se por usar o agregado Ru₁₈. Esta foi a melhor opção para o estudo mais aprofundado da adsorção do radical metoxilo nos sítios preferenciais da superfície metálica, uma vez que para agregados maiores é necessário um elevado tempo computacional.

3.2.3 – Análise vibracional

De modo a comparar os resultados obtidos acima directamente com os dados experimentais [4,5,15], foram efectuados cálculos de frequências vibracionais para as conformações optimizadas do metoxilo- d_0 e metoxilo- d_3 adsorvidos no topo, ponte e cavidade hcp da superfície de Ru₁₃(001). Para o caso da cavidade cfc, calcularam-se as frequências vibracionais para a conformação optimizada do metoxilo- d_0 adsorvido na superfície de Ru₁₈(001).

Uma vez que a informação experimental é limitada, apenas os modos vibracionais para os quais existem valores experimentais são mencionados (tabelas 3.7 e 3.8). É possível observar que os números de onda vibracionais calculados estão de acordo com os experimentais [4,5,15].

Modo	Experimental ^a CH ₃ O-	Desvio CH ₃ O-Ru(001)			
		hcp	topo	ponte	cfc
vCO (A')	1005	11	27	-8	12
ρ CH ₃ (A'')	1139	-8	-80	-41	-4
ρ CH ₃ (A')		-3	-56	-22	12
δ_s CH ₃ (A')	1435	-22	-82	-56	-28
ν_s CH ₃ (A')	2816	12	-64	-52	21
ν_{as} CH ₃ (A'')	2949	-54	-184	-96	-42
ν_{as} CH ₃ (A')		-52	-82	-54	-41
MAE ^b		23	82	47	23

^a Resultados experimentais retirados da Ref. [4], excepto δ_s CH₃ que foi retirada da Ref. [5].

^b Erro médio absoluto.

Tabela 3.7 – Desvios das frequências teóricas relativamente às experimentais (valores em cm⁻¹) para os vários sítios possíveis de adsorção do metoxilo-*d*₀ em Ru(001).

Modo	Experimental ^a CD ₃ O-	Desvio CD ₃ O-Ru(001)		
		hcp	Topo	ponte
vCO (A')	966	18	-8	-4
δ_s CD ₃ (A')	1096	-16	-16	-16
ν_s CD ₃ (A')	2073	-50	-99	-82
MAE ^b		16	41	34

^a Resultados experimentais retirados da Ref. [15].

^b Erro médio absoluto.

Tabela 3.8 – Desvios das frequências teóricas relativamente às experimentais (valores em cm⁻¹) para a adsorção em ponte, topo e cavidade hcp do metoxilo-*d*₃ em Ru(001).

Por comparação dos desvios entre os números de onda experimentais e teóricos para todos os sítios possíveis de adsorção em Ru(001), pode-se também verificar que os resultados para as cavidades hcp e cfc possuem desvios e erro médio absoluto menores (MAE) do que qualquer outro sítio possível de adsorção. Isto vem reforçar a previsão de que as cavidades hcp e cfc são os sítios preferenciais de adsorção para o metoxilo em Ru(001).

O pequeno ângulo de inclinação resultante do eixo CO na cavidade hcp aquando da adsorção do CH₃O-, é confirmado por resultados experimentais de RAIRS, dos radicais

metoxilo- d_0 e metoxilo- d_2 adsorvidos em Ru(001), a 90 K, após exposição de 0.1 L (figura 3.10). A esta temperatura e cobertura, o metanol sofre desidrogenação, formando o radical metoxilo [4].

No espectro de CHD_2O — a observação de um par de bandas, a 2957 e 2918 cm^{-1} , relativas ao modo νCH , é indicativo da presença de dois hidrogénios não equivalentes. A banda mais intensa do espectro de RAIR corresponde ao modo νCO que aparece a 1005 cm^{-1} . Tal como nos dados experimentais, o modo νCO calculado para a adsorção na cavidades (tabela 3.9) é largamente deslocado para números de onda inferiores quando comparado com o correspondente metoxilo isolado (de 1079 para 1016 cm^{-1} , cavidade hcp, e para 1017 cm^{-1} , cavidade cfc, no caso do CH_3O — e de 1067 para 984 cm^{-1} , cavidade hcp, em CD_3O —), o que sugere a existência de uma ligação entre o oxigénio e o metal.

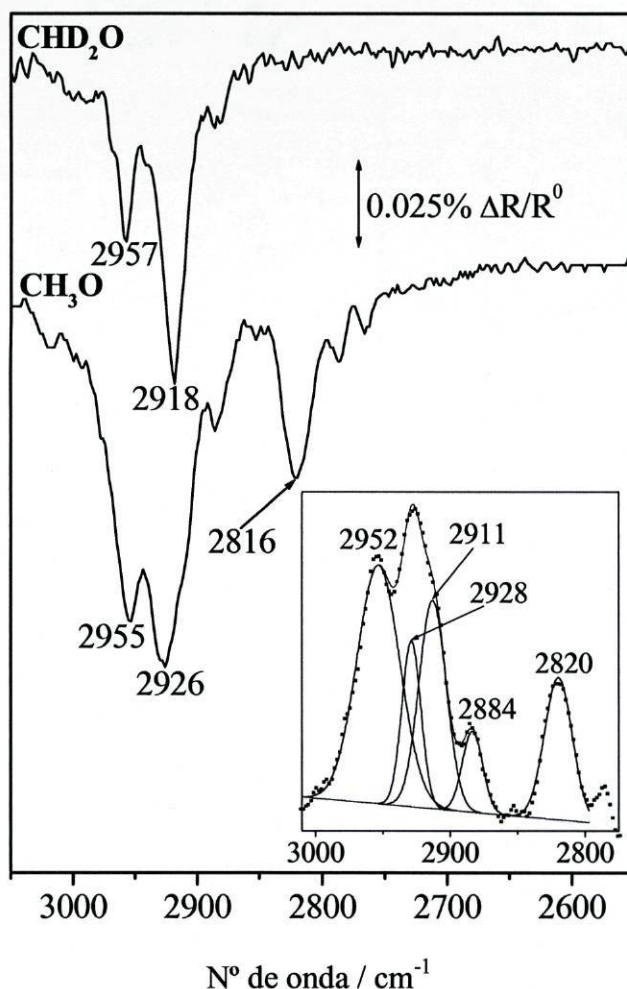


Figura 3.10 – Espectro de RAIR (região entre 2600 e 3100 cm^{-1}) dos radicais metoxilo- d_0 e metoxilo- d_2 adsorvidos em Ru(001), a 90 K, após exposição de 0.1 L. Gráfico inserido: desconvolução da região de elongação CH do espectro de CH_3O —.

De facto, uma coordenação metal–oxigénio mais forte será responsável pelo enfraquecimento da ligação C–O, tendo como consequência o deslocamento do modo νCO para números de onda inferiores [16]. Os valores calculados de ρCH_3 (A') e ρCH_3 (A'') para a cavidades hcp e cfc, 1131 e 1136 cm^{-1} e ainda 1135 cm^{-1} e 1151 cm^{-1} , respectivamente, são também próximos do resultado experimental, assim como, os números de onda obtidos para $\delta_s\text{CH}_3$ (1413 cm^{-1} e 1407 cm^{-1}), cujo valor experimental encontrado por Hrbek *et al.* utilizando EELS [5] é de 1435 cm^{-1} .

Frequências vibracionais nas cavidades / cm^{-1}				
Modos	CH ₃ O–		Modos	CD ₃ O–
	hcp	cfc		hcp
νCO (A')	1016	1017	ρCD_3 (A'')	877
ρCH_3 (A'')	1131	1135	ρCD_3 (A')	882
ρCH_3 (A')	1136	1151	νCO (A')	984
$\delta_s\text{CH}_3$ (A')	1413	1407	$\delta_{\text{as}}\text{CD}_3$ (A'')	1040
$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ (A'')	1435	1437	$\delta_{\text{as}}\text{CD}_3$ (A')	1046
$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ (A')	1444	1442	$\delta_s\text{CD}_3$ (A')	1080
$\nu_s\text{CH}_3$ (A')	2828	2837	$\nu_s\text{CD}_3$ (A')	2023
$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ (A'')	2895	2907	$\nu_{\text{as}}\text{CD}_3$ (A'')	2149
$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ (A')	2898	2908	$\nu_{\text{as}}\text{CD}_3$ (A')	2150

Tabela 3.9 – Modos vibracionais e respectivos números de onda vibracionais do CH₃O– adsorvido nas cavidades hcp e cfc e CD₃O– adsorvido na cavidade hcp de Ru(001).

Embora a região de elongação CH seja muito informativa, é fortemente influenciada por ressonância de Fermi entre os sobretons das deformações metálicas ($2\times\delta\text{CH}_3$) e os modos fundamentais de elongação ($\nu_s\text{CH}_3$, e $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$) [17,18]. De facto, como se observa a seguir, foi possível a modelação do acoplamento ressonância de Fermi na região de elongação C–H do metoxilo adsorvido na cavidade hcp da superfície Ru(001), por combinação de dados experimentais de RAIRS com as referidas frequências teóricas calculadas por DFT [18].

3.2.4 – Modelação da ressonância de Fermi

A análise da ressonância de Fermi na região de elongação CH foi realizada considerando o acoplamento entre o modo de elongação simétrico e as deformações. Dos modos a introduzir na matriz H , apenas as frequências das deformações metálicas podem ser determinadas experimentalmente, uma vez que todos os outros se encontram perturbados por ressonância de Fermi. Os modos de deformação são demasiado fracos para serem detectados por RAIRS a baixa cobertura [4]. No entanto, o modo $\delta_s\text{CH}_3$ foi observado por EELS [5] a 1435 cm^{-1} , valor que se utilizou na presente modelação. As frequências dos restantes modos foram obtidas pelo cálculo vibracional efectuado, e estão sistematizadas na tabela 3.9. Os modos $\delta_{as}\text{CH}_3$ foram corrigidos de acordo com a seguinte relação [17]:

$$\delta_{as}\text{CH}_3 = [\delta_{as}\text{CH}_3 (\text{calc})/\delta_s\text{CH}_3 (\text{calc})]\times\delta_s\text{CH}_3 (\text{exp})$$

Por exemplo, considerando as frequências calculadas para o metoxilo adsorvido num dos centros mais estáveis (cavidade hcp), o valor a introduzir na matriz H para o modo $2\times\delta_{as}\text{CH}_3$ (A') será 2933 cm^{-1} ($1444/1413\times 1435\times 2$). O modo $\nu_s\text{CH}_3$ não-perturbado foi corrigido considerando a frequência de vibração C–H experimental e calculada para a espécie $\text{CHD}_2\text{O}/\text{Ru}(001)$ através da expressão:

$$\nu_s\text{CH}_3 = [\nu\text{CH} (\text{CHD}_2\text{O}, \text{exp})/\nu\text{CH} (\text{CHD}_2\text{O}, \text{calc})]\times\nu_s\text{CH}_3 (\text{calc})$$

Para a aplicação desta última relação, as frequências vibracionais harmónicas para a conformação optimizada do radical metoxilo- d_2 adsorvido na cavidade hcp da superfície de $\text{Ru}(001)$, tiveram de ser também calculadas. As frequências medidas por RAIRS e calculadas determinadas para o modo νCH da espécie CHD_2O foram 2918 cm^{-1} e 2875 cm^{-1} , respectivamente.

As frequências experimentais perturbadas foram obtidas por desconvolução da banda νCH do espectro do metoxilo (figura 3.10), pelo método dos mínimos quadrados não linear. Os melhores ajustes ($\chi^2 = 3,6\times 10^{-11}$ e $\rho_{\text{corr}} = 0,996$) foram alcançados com cinco gaussianas, como se pode observar no gráfico inserido na figura 3.10. No gráfico são identificadas cinco componentes, que surgem a 2820 , 2884 , 2911 , 2928 e 2952 cm^{-1} atribuídas aos modos $\nu_s\text{CH}_3$, $2\times\delta_s\text{CH}_3$, $2\times\delta_{as}\text{CH}_3$ (A'+A''), $2\times\delta_{as}\text{CH}_3$ (A'), e $\nu_{as}\text{CH}_3$ (A'), respectivamente. Os resultados

obtidos por desconvolução mostram que todos os modos têm intensidade relativa significativa, sendo especialmente notório o efeito de redistribuição por ressonância nos modos $2 \times \delta_{as} \text{CH}_3$ ($A'+A''$) e $2 \times \delta_{as} \text{CH}_3$ (A').

No cálculo iterativo considerou-se um erro máximo de iterações de 10000, um erro quadrático máximo de 20 cm^{-2} e arbitrou-se um valor inicial de 20 cm^{-1} para todas as constantes de acoplamento. Todos os resultados com uma ou mais constantes de acoplamento iguais a zero são rejeitados, já que a intensidade correspondente seria nula, e portanto incompatível com os dados experimentais. Na tabela 3.10 indicam-se os valores das frequências não-perturbadas e valores experimentais introduzidos, assim como os das frequências finais perturbadas. Estes comparam bastante bem com os resultados experimentais.

Valores experimentais		Valores não-perturbados	Modo
Nº onda / cm^{-1}	Intensidade	Nº onda / cm^{-1}	
2928	21 %	2933	4: $2 \times \delta_{as} \text{CH}_3$ (A')
2911	40 %	2894	3: $2 \times \delta_{as} \text{CH}_3$ (A'')
2884	12 %	2870	2: $2 \times \delta_s \text{CH}_3$ (A')
2820	27 %	2870	1: $\nu_s \text{CH}_3$
Valores calculados			
Nº onda / cm^{-1}	Intensidade	Const. acoplamento	Modo
2934	3 %	$ w_{14} = 5$	4: $2 \times \delta_{as} \text{CH}_3$ (A')
2918	42 %	$ w_{13} = 16$	3: $2 \times \delta_{as} \text{CH}_3$ (A'')
2890	4 %	$ w_{12} = 42$	2: $2 \times \delta_s \text{CH}_3$ (A')
2825	51 %	-	1: $\nu_s \text{CH}_3$

Tabela 3.10 – Dados experimentais e não-perturbados usados na análise da ressonância de Fermi. Números de onda, intensidades e constantes de acoplamento, $|w_{ij}|$, para o melhor ajuste aos valores experimentais.

Conclui-se que a utilização do modelo com as constantes de acoplamento mencionadas conduz a um desvio das frequências perturbadas calculadas em relação às experimentais inferior a 7 cm^{-1} , apresentando um desvio médio quadrático de apenas 0.8 cm^{-1} . Os módulos das constantes de acoplamento, iguais a $|w_{12}| = 42 \text{ cm}^{-1}$, $|w_{13}| = 16 \text{ cm}^{-1}$ e $|w_{14}| = 5$

cm^{-1} , são bastante razoáveis quando comparados com os obtidos para a molécula de metanol livre [19], ou ainda para uma série de halogenados do metano CH_3X ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [20]. A redistribuição de intensidades descrita pelo modelo não é tão satisfatória, embora os modos mais intensos sejam os mesmos: $2 \times \delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ ($\text{A}'+\text{A}''$) e $\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$. Este facto pode resultar de não terem sido incluídos outros modos cuja participação no processo de ressonância de Fermi não seja desprezável. Foi feita uma tentativa de inclusão do modo $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$, observado experimentalmente a 2952 cm^{-1} . Este cálculo obriga a aumentar para seis o número de parâmetros ajustáveis, correspondentes à interacção dos modos de elongação fundamentais com os três sobretons das deformações. Contudo, os resultados obtidos foram pouco satisfatórios, o que pode dever-se à elevada diferença entre a frequência do modo $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ perturbado (2952 cm^{-1}) e a prevista teoricamente (2895 cm^{-1}).

É provável que a cobertura/interacções laterais desempenhem um papel relevante. O desenvolvimento natural da presente análise consistiria em tentar baixar a cobertura do ponto de vista experimental, e incluir o efeito das interacções nos cálculos teóricos, aproximando assim as duas vertentes.

3.3 – Adsorção do radical metoxilo na superfície de Ru(001) modificada por pré-adsorção de oxigénio

3.3.1 – Adsorção de oxigénio atómico na superfície de Ru(001)

De modo a obter toda a informação sobre o efeito da pré-cobertura de oxigénio na adsorção de metanol em Ru(001), são necessários os parâmetros geométricos relacionados com a adsorção de oxigénio atómico em Ru(001). Estes foram determinados por cálculos idênticos aos anteriores usando o agregado $\text{Ru}_7(4,3)$ e estão sumarizados na tabela 3.11.

Parâmetro	hcp	cfc	ponte	topo
E_{ads} / eV	7.00	6.67	5.62	5.24
$dist(\text{O-Ru}) / \text{Å}$	1.32	1.28	1.41	1.73
$q_{\text{oxigênio}} / \text{a.u.}$	-0.673	-0.680	-0.609	-0.492
$q_{\text{Ru}} / \text{a.u.}^a$	+1.38	+1.60	+1.48	+1.32
Ordem de estabilidade	1	2	3	4

^a Carga efectiva dos átomos de Ru mais próximos.

Tabela 3.11 – Propriedades calculadas e energia de adsorção (E_{ads}) para o oxigénio atómico adsorvido nos diferentes sítios da superfície $\text{Ru}_7(001)$.

Como já esperado [21,22], o oxigénio atómico interage fortemente com a superfície preferindo a adsorção nas cavidades da mesma. Uma vez mais, a carga total do oxigénio adsorvido é superior para os sítios de adsorção onde a E_{ads} é também maior. Quando comparado com o CH_3O^- , é possível observar uma grande transferência de carga do substrato metálico para o adsorvido.

3.3.2 – Adsorção do metoxilo

A superfície modificada de $\text{Ru}(001)-(2 \times 2)\text{-O}$ foi simulada com os já utilizados modelos de agregado Ru_{13} e Ru_{28} mas com três átomos de oxigénio dispostos nas cavidades hcp (o sítio preferencial para a adsorção do oxigénio atómico, ver figura 3.11).

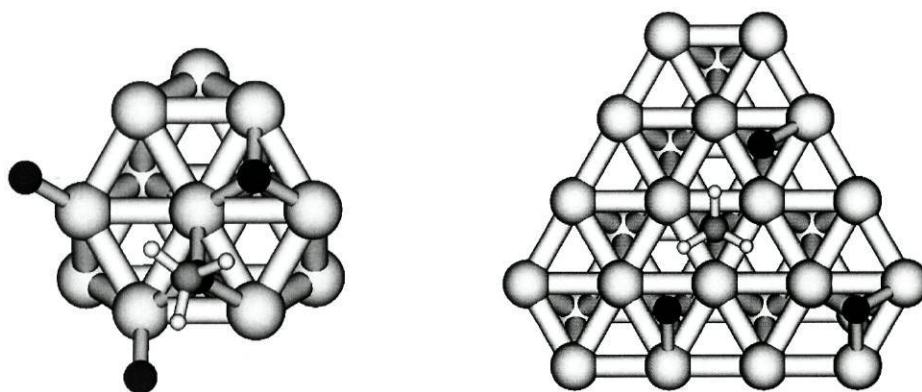


Figura 3.11 – Vista de topo das geometrias optimizadas do radical metoxilo adsorvido nas cavidades hcp dos agregados $\text{Ru}_{13}(7,6)$ e $\text{Ru}_{28}(18,10)$ co-adsorvido com três átomos de oxigénio, de modo a simular a superfície modificada $\text{Ru}(001)-(2 \times 2)\text{-O}$.

Parâmetro	Cavidade hcp	
	Ru ₁₃ (7,6)	Ru ₂₈ (18,10)
E_{ads} / eV	1.42	2.12
$dist(O-Ru)$ / Å	1.45	1.40
$ang(C-O-Surf)$ / °	172	177
$q_{adsorvido}$ / a.u.	-0.19	-0.21
q_{Ru} / a.u. ^a	+1.58	+10.16

^a Carga efectiva dos átomos de Ru mais próximos.

Tabela 3.12 – Propriedades do CH₃O– adsorvido na superfície modificada de Ru(001)-(2x2)-O.

É de realçar que, o agregado Ru₁₃(7,6) é obviamente demasiado pequeno e sujeito a efeitos fronteira, o que nos permite discutir apenas os efeitos da co-adsorção de oxigénio na estrutura do metoxilo adsorvido. É possível observar que o metoxilo adopta, uma vez mais, uma confirmação inclinada mas com um ângulo C–O–superfície menor e uma distância O–superfície também inferior (tabela 3.12).

Uma vez que a co-adsorção de oxigénios electronegativos diminuem a densidade electrónica da superfície, a transferência de carga da superfície para o metoxilo adsorvido é menor como indicado pelos valores mais baixos da $q_{adsorvido}$ obtida (-0.19 e -0.21) quando comparados com os obtidos para a superfície limpa.

3.3.3 – Análise vibracional

De modo a comparar uma vez mais os resultados obtidos acima directamente com os dados experimentais [23,24], foram efectuados cálculos de frequências vibracionais para a conformação optimizada do metoxilo adsorvido na superfície modificada de Ru₁₃(001)-(2x2)-O.

Frequências vibracionais na cavidade hcp / cm^{-1}		
Modo	Teóricas	Experimentais ^a
νCO (A')	952	1024
ρCH_3 (A'')	1142	
ρCH_3 (A')	1147	
$\delta_s\text{CH}_3$ (A')	1395	
$\delta_{as}\text{CH}_3$ (A'')	1431	
$\delta_{as}\text{CH}_3$ (A')	1447	
$\nu_s\text{CH}_3$ (A')	2835	2841
$\nu_{as}\text{CH}_3$ (A'')	2920	2961
$\nu_{as}\text{CH}_3$ (A')	2927	

^a Resultados experimentais retirados da Ref. [24].

Tabela 3.13 – Modos vibracionais e respectivos números de onda vibracionais teóricos e experimentais do metoxilo adsorvido na cavidade hcp da superfície de $\text{Ru}_{13}(001)-(2 \times 2)\text{-O}$.

Como se pode observar na tabela 3.13, o modo νCO calculado é agora deslocado para números de onda mais baixos quando comparado com o modo correspondente para o CH_3O -adsorvido na superfície limpa (952 cm^{-1} .vs. 1016 cm^{-1}), o que sugere uma ligação C–O enfraquecida com a pré-cobertura (distância CO para o metoxilo na superfície modificada - 1.44 \AA ; distância CO para o metoxilo na superfície limpa - 1.42 \AA).

É de realçar que nos dados experimentais de RAIRS [24], o modo CO observado é deslocado para maiores números de onda com a pré-cobertura de oxigénio, mas como argumentado pelos próprios pode ser o resultado de acoplamento de dipolo dada a maior cobertura de metoxilo ou adsorção em áreas de superfície limpa fronteiras (os trabalhos experimentais demonstram que a formação de metoxilo é promovida pela cobertura de oxigénio [22,24]). Na semelhança do encontrado por RAIRS (figura 3.12), os modos de alongação CH são deslocados para números de onda mais elevados em relação aos observados para a superfície limpa de ruténio.

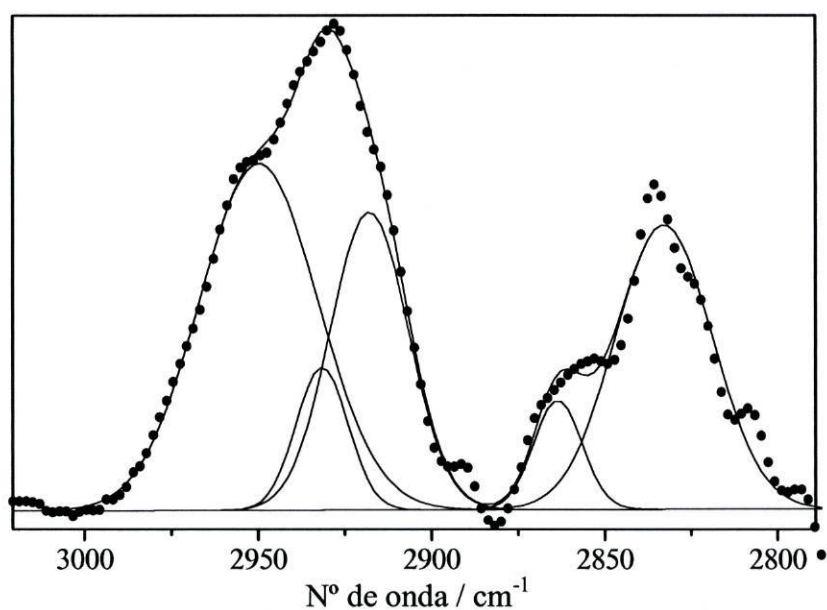


Figura 3.12 – Espectro experimental (a ponteadado) e gaussianas resultantes da desconvolução da zona de elongação CH do espectro de RAIIR (região entre 2790 e 3025 cm^{-1}) do radical metoxilo- d_0 (0,05 L) adsorvido na superfície de Ru(001)-(2x2)-O (0,25 ML de O), a 90 K.

Para finalizar, considerando que para a superfície de Ru(001) modificada por oxigénio, a energia de adsorção possui um menor valor e a inclinação do eixo CO do metoxilo adsorvido é superior, prevê-se que a desidrogenação do metoxilo seja favorecida na superfície modificada quando comparada com a superfície limpa. Isto está de acordo com o trabalho experimental no qual está provado que uma pequena cobertura de oxigénio aumenta a selectividade do Ru(001) relativamente à desidrogenação [15].

Referências

- [1] 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. Zakrzewski, 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. Mennucci, 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).
- [2] A. Ignaczak, J. A. N. F. Gomes, *Chem. Phys. Lett.*, **257**, 609 (1996).
- [3] A. Ricca, C. W. Baushchlicher, *Theor. Chim. Acta*, **92**, 123 (1995).
- [4] R. B. Barros, A. R. Garcia, L. M. Ilharco, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 11186 (2001).
- [5] J. Hrbek, R. A. dePaola, F. M. Hoffman, *J. Chem. Phys.*, **81**, 2818 (1984).
- [6] P. Scott, L. Radom, *J. Phys. Chem.*, **100**, 16502 (1996).
- [7] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, **82**, 270 (1985).
- [8] W.R. Wadt, P. J. Hay, *J. Chem. Phys.*, **82**, 284 (1985).
- [9] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, **82**, 299 (1985).
- [10] J. M. Ricart, J. Rubio, F. Illas, P. S. Bagus, *Surf. Sci.*, **304**, 335 (1994).
- [11] A. Mattsson, I. Panas, P. Siegbahn, U. Wahlgren, H. Åkeby, *Phys. Rev. B*, **36**, 7389 (1987).
- [12] A. V. de Carvalho, M. C. Asensio and D. P. Woodruff, *Surf. Sci.*, **273**, 381 (1992).
- [13] J. R. B. Gomes, J. A. N. F. Gomes, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **463**, 163 (1999).
- [14] C. J. Nelin, P. B. Bagus, M. P. Philpott, *J. Chem. Phys.*, **87**, 2170 (1987).
- [15] R. B. de Barros, A. R. Garcia, L. M. Ilharco, *Surf. Sci.*, **532-535**, 185 (2003).
- [16] M. Nakamura, M. Ito, *Chem. Phys. Lett.*, **325**, 293 (2000).
- [17] R. Åsmundsson, P. Uvdal, *J. Chem. Phys.*, **112**, 366 (2000).
- [18] A. S. S. Pinto, R. B. de Barros, M. N. D. S. Cordeiro, J. A. N. F. Gomes, A. R. Garcia, L. M. Ilharco, *Surf. Sci.*, **566-568**, 965 (2004).

- [19] L. Halonen, *J. Chem. Phys.*, **106**, 7931 (1997).
- [20] W. Schneider, W. Thiel, *Chem. Phys.*, **159**, 49 (1992).
- [21] M. Lindroos, H. Pfnür, G. Held, D. Menzel, *Surf. Sci.*, **222**, 451 (1989).
- [22] C. -T. Au, C. -F. Ng, M. -S. Liao, *J. Catal.*, **185**, 12 (1999).
- [23] J. Hrbek, R. dePaola, F. M. Hoffman, *Surf. Sci.*, **166**, 361 (1986).
- [24] R. B. de Barros, A. R. Garcia, L. M. Ilharco, *Surf. Sci.*, **502-503**, 156 (2002).

Capítulo 4 – Conclusões

A interacção do radical metoxilo com a superfície de Ru(001) foi estudada usando agregados metálicos e cálculos DFT. Os resultados apresentados aqui mostram que o radical metoxilo adsorve quimicamente em todos os sítios possíveis de adsorção na superfície. É possível verificar que o agregado de ruténio com treze átomos fornece uma descrição estrutural e energética razoável da superfície limpa para os sítios de adsorção hcp, topo e ponte. Para a cavidade cfc, foram necessários agregados maiores para simular a superfície tendo-se verificado resultados contraditórios nas energias e geometrias de adsorção do metoxilo entre estes e os usados inicialmente.

Dado o interesse em estudar com mais detalhe a adsorção preferencial do metoxilo na superfície de ruténio e considerando o elevado tempo computacional necessário optou-se por utilizar os agregados Ru₁₃ e Ru₁₈ e não agregados com um número de átomos superior para a simulação. Tal como já referido, as cavidades são preferenciais relativamente aos outros sítios de adsorção com o CH₃O– a adoptar uma conformação C_s em que a ligação C–O está quase perpendicular à superfície. A adsorção do metoxilo nestas cavidades produz uma transferência de carga total do metal para o radical estimada em ~ 0.3 electrões e esta pode ser observada a partir dos gráficos da diferença de densidade electrónica que reflecte a interacção da HOMO com a superfície metálica.

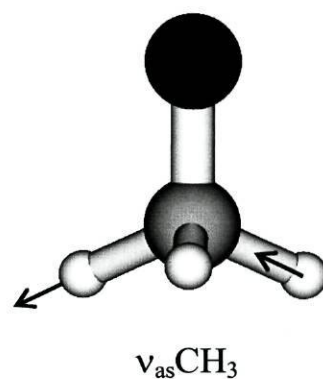
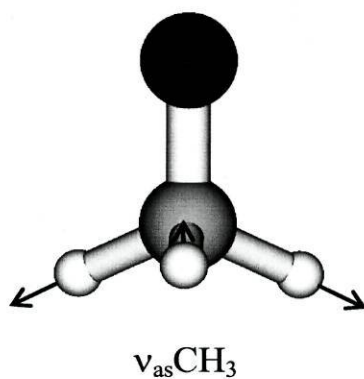
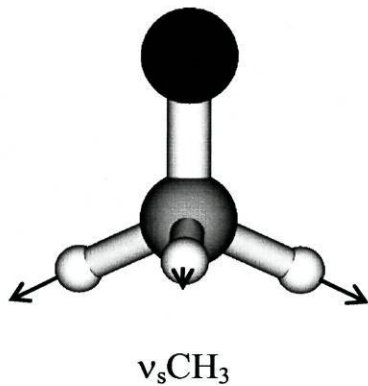
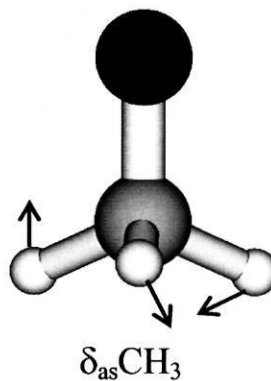
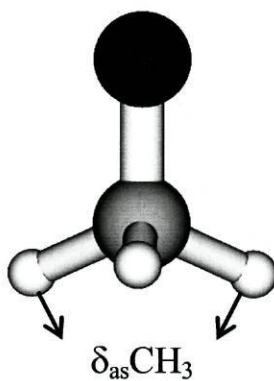
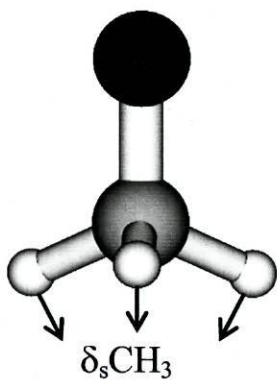
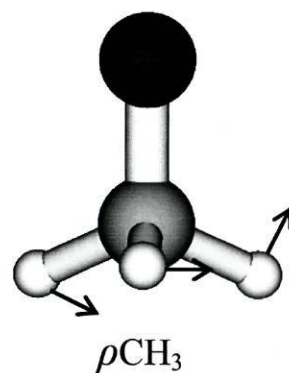
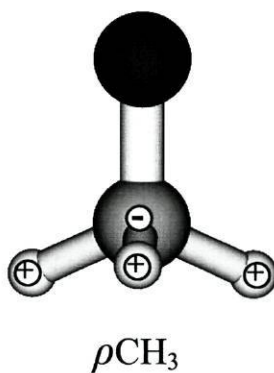
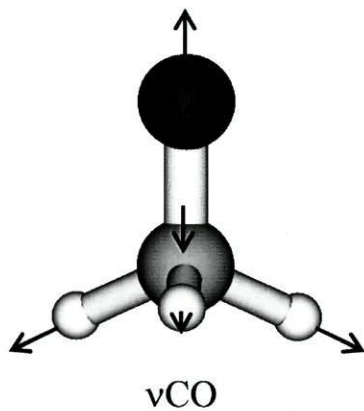
As frequências vibracionais foram calculadas para as cavidades e estão de acordo com os dados experimentais disponíveis. Neste estudo, a combinação de cálculos DFT e análise da ressonância de Fermi levou a uma descrição razoável da região de alongação C–H do radical metoxilo adsorvido na cavidade hcp em Ru(001), sempre que a cobertura efectiva deste (baixa cobertura) origine uma configuração inclinada. Foi avaliado o acoplamento entre o modo de alongação simétrico e os sobretons dos modos de deformação do grupo metilo, obtendo-se constantes de acoplamento de 42, 16 e 5 cm⁻¹ para as interacções $\nu_s\text{CH}_3/2\times\delta_s\text{CH}_3$,

$\nu_s\text{CH}_3/2 \times \delta_{\text{as}}\text{CH}_3(\text{A}'')$ e $\nu_s\text{CH}_3/2 \times \delta_{\text{as}}\text{CH}_3(\text{A}')$, respectivamente. Estas constantes conduziram a números de onda teóricos concordantes com os valores experimentais (desvios absolutos $\leq 7 \text{ cm}^{-1}$). Porém, a redistribuição de intensidades resultante não é descrita satisfatoriamente, devido talvez ao facto de não se terem considerado outras ressonâncias anarmónicas ou modos de combinação relevantes na região de elongação C–H do espectro. O desenvolvimento de uma abordagem diferente do fenómeno ressonância de Fermi será um interessante trabalho futuro.

A co-adsorção de oxigénio diminui a transferência de carga e tem um efeito desestabilizador na adsorção do metoxilo na superfície de Ru(001). Além disto, também afecta a orientação do $\text{CH}_3\text{O}-$ adsorvido, aumentando a sua inclinação em direcção à superfície. Assim, prevê-se que a adsorção de oxigénio promova a desidrogenação do metoxilo na superfície de Ru(001).

APÊNDICES

APÊNDICE A1 – Representação dos modos vibracionais do metoxilo



APÊNDICE A2 – Programa de cálculo de constantes de acoplamento

```

tol=input('tolerancia? ');
numitax=input('num. iteracoes maximas? ');
ind=1;
for i=1:4
    fr(i)=input('freq. experimental? ');
    a(i,i)=input('freq. nao perturbada? ');
for j=1:4
    ev(i,j)=0;
    ex(i,j)=0;
    if i~=j,
        a(i,j)=0;
    end
end
end
a(1,2)=input('constante de acoplamento w12? ');
a(2,1)=a(1,2);
a(1,3)=input('constante de acoplamento w13? ');
a(3,1)=a(1,3);
a(1,4)=input('constante de acoplamento w14? ');
a(4,1)=a(1,4);
fr
[ex,ev]=eig(a);
erri(1)=0;
for i=1:4
    erri(1)=erri(1)+(fr(i)-ev(i,i))^2;
end
num=1;
numit=0;
err=erri(1);
sprintf('%s','Erro quadratico inicial ='),disp(erri(1))
while err>tol,
    delinc = 2*fix(rand(1)+0.5)-1;
    jnd1=randperm(4);
    jnd=jnd1(1);
    if jnd1(1) == 1,
        jnd=jnd1(2);
    end
    a(ind,jnd) = a(ind,jnd)+delinc;
    a(jnd,ind) = a(ind,jnd);
    [ex,ev]=eig(a);
    num=num+1;
    numit=numit+1;
    erri(num)=0;
    for i=1:4
        erri(num)=erri(num)+(fr(i)-ev(i,i))^2;
    end
end

```

```
end
if erri(num) > erri(num-1),
    a(ind,jnd) = a(ind,jnd)-delinc;
    if a(ind,jnd) < 0.0
        a(ind,jnd) = 0.0;
    end
    a(jnd,ind) = a(ind,jnd);
    num=num-1;
end
err=erri(num);
if numit> numitax,
    break
end
end
sprintf('%s', 'Para acoplamentos w12,w13,w14:')
disp(a(1,2))
disp(a(1,3))
disp(a(1,4))
sprintf('%s','Erro quadratico ='),disp(err)
sprintf('%s', 'Frequencias :')
sprintf('%s', 'Frequencia final elongam. simetrico calc.:'),disp(ev(1,1))
sprintf('%s', 'Frequencia final elongam. simetrico exp.:'),disp(fr(1))
sprintf('%s', 'Frequencia final deform. simetrico calc.:'),disp(ev(2,2))
sprintf('%s', 'Frequencia final deform. simetrico exp.:'),disp(fr(2))
sprintf('%s', 'Frequencia final deform. assimetrico calc.a+a:'),disp(ev(3,3))
sprintf('%s', 'Frequencia final deform. assimetrico exp.:'),disp(fr(3))
sprintf('%s', 'Frequencia final deform. assimetrico calc.:'),disp(ev(4,4))
sprintf('%s', 'Frequencia final deform. assimetrico exp.:'),disp(fr(4))
sprintf('%s', 'Intensidades :')
sprintf('%s', 'Intensidade elongam. simetrico :'),disp((ex(1,1)^2)*100)
sprintf('%s', 'Intensidade deform. simetrico :'),disp((ex(1,2)^2)*100)
sprintf('%s', 'Intensidade deform. assimetrico a+a:'),disp((ex(1,3)^2)*100)
sprintf('%s', 'Intensidade deform. assimetrico :'),disp((ex(1,4)^2)*100)
```

APÊNDICE A3 – Publicação científica

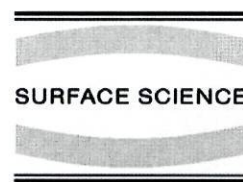


ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

Surface Science 566–568 (2004) 965–970



www.elsevier.com/locate/susc

Fermi resonance coupling in the C–H stretching region of methoxide adsorbed on clean Ru(001): a combined RAIRS and theoretical study

Ana S.S. Pinto ^a, Ricardo Brito de Barros ^b, M. Natália D.S. Cordeiro ^{a,*},
José A.N.F. Gomes ^a, Ana R. Garcia ^{b,1}, Laura M. Ilharco ^b

^a REQUIMTE/Departamento de Química, FCUP, Rua do Campo Alegre 687, 4169-007 Porto, Portugal

^b C.Q.F.M., Complexo I, IST, Av. Rovisco Pais I, 1049-001 Lisboa, Portugal

Available online 15 June 2004

Abstract

A combined reflection–absorption infrared spectroscopy (RAIRS) and theoretical study on methoxide adsorbed on clean Ru(001) enabled to interpret the C–H stretching region of the spectrum. The Fermi resonance between the fundamental stretching modes and the overtones of the deformations has been analyzed. Density functional cluster model calculations (DFT) showed that methoxide adsorbs preferentially on hcp threefold cavities, and provided the unperturbed vibrational frequencies. Once corrected by the experimentally determined frequencies, they were used to calculate the Fermi resonance coupling constants by a normal mode model, assuming the local symmetry suggested by the experimental results (C_s). The present approach shows that a reliable description of the experimental C–H stretching region of adsorbed methoxide on Ru(001) may be obtained.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Density functional calculations; Infrared absorption spectroscopy; Ruthenium; Alcohols; Vibrations of adsorbed molecules

1. Introduction

It is known that methanol decomposes as adsorbed methoxide (CH_3O^-) on clean Ru(001), when this surface is exposed to a low dose, at low temperature (85–90 K) [1,2]. In general, the data collected by reflection–absorption infrared spectroscopy (RAIRS) enable to infer on the local

symmetry of the adsorbate, since in this technique the metal surface selection rule is strictly obeyed. In the case of methoxide, an interpretation of the vibrational data exclusively based on the fundamental modes led to propose a tilted orientation on most metal surfaces [3]. However, the C–H stretching region is strongly influenced by Fermi resonance between the overtones of the methyl deformations ($2 \times \delta\text{CH}_3$) and the fundamental symmetric stretching mode ($\nu_s\text{CH}_3$), resulting in intensity transfer from the latter to the formers, and repulsion of the states involved [4,5]. More recently, the combination of experimental and theoretical studies [5–8] taking into account the

* Corresponding author. Tel.: +351-22-6082802; fax: +351-22-6082959.

E-mail address: ncordeir@fc.up.pt (M.N.D.S. Cordeiro).

¹ Permanent Address: C.M.Q.A., ADQ/FCT, Universidade do Algarve, 8000-117 Faro, Portugal.

Fermi resonance reinforces some previous proposals for an upright configuration on several metal surfaces, such as Cu(111) and Ag(111) [9,10]. Nevertheless, a tilted orientation has still been argued for methoxide adsorbed on Ni(111) [3], as well as on Ru(001) [2], suggesting that lateral interactions, and therefore the coverage, may be most relevant in the adopted geometry.

In this work, the combination of experimental RAIRS data with DFT cluster calculations enabled to model the Fermi resonance coupling in the C–H stretching region of methoxide adsorbed on Ru(001), providing a better assignment of that complex spectral region. By this approach, a more reliable correlation between the infrared data and the structure/local symmetry of adsorbed methoxide is obtained.

2. Experimental

The experiments were performed in a stainless steel UHV chamber, operating at a base pressure of $\sim 10^{-10}$ Torr [11]. The chamber is interfaced to a Mattson RS1 FTIR spectrometer, equipped with a narrow band MCT detector ($4000\text{--}800\text{ cm}^{-1}$) from EG&G Judson. In order to detect exclusively the p-polarised light, a wire grid polariser was placed before the detector. The Ru(001) crystal was cleaned by cycles of argon sputtering and annealing to 1200 K. The cleanliness was monitored by LEED and by the RAIR spectrum of CO adsorbed at 100 K and at saturation coverage [12]. The spectra were obtained as a ratio of 1000 co-added scans for sample and background (clean surface), at 4 cm^{-1} resolution. The surface was exposed to methanol (Fluka, 99.8%+) and methanol- d_2 (CHD_2OD , Cambridge Isotope Lab, 98%+) by back-filling the chamber. The alcohols were distilled under vacuum ($\sim 10^{-7}$ Torr) before use.

3. Computational approach

Adsorption of the methoxide on the Ru(001) surface at low coverage has been investigated within the cluster model approach by density-

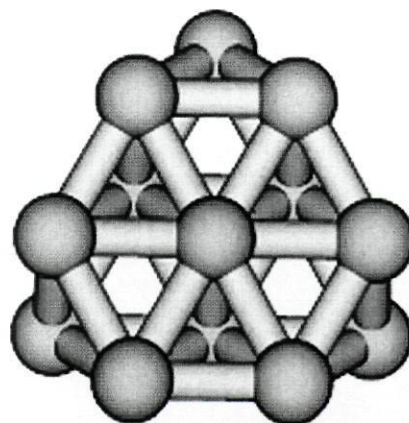


Fig. 1. Top view of the $\text{Ru}_{13}(7,6)$ cluster used to model the (001)ruthenium surface.

functional theory (DFT). The metallic surface was represented by a 13-atom cluster with seven atoms in the top layer and six in the second one, as shown in Fig. 1. The Ru atoms in this model cluster were constrained to appropriate hcp lattice positions taken from the bulk ($a_{\text{Ru}} \sim 2.7\text{ \AA}$). The DFT calculations were performed using the B3LYP [13] hybrid functional as implemented in the GAUSSIAN98 program [14]. Metallic atoms were described by the Hay–Wadt [15] relativist effective core potential and double-zeta basis set for the 16 outer electrons explicitly considered, whereas non-metallic atoms (O, C and H) were described by the all-electron 6-31G** basis set.

This simple surface model has certain limitations, particularly for describing properties that depend on the long-range electronic structure. However, the cluster approach provides an excellent model to study local properties, such as adsorbate vibrations, that are less sensitive to cluster size than binding energies [16]. Thus, the equilibrium geometry and vibrational frequencies for methoxide adsorbed at the various Ru(001) sites have been obtained using the above described Ru_{13} cluster (see Fig. 1). It is worth pointing out that an H atom was deliberately incorporated into this cluster, placing it as far as possible from CH_3O^- , to obtain final singlet closed-shell electronic states for all adsorbate-cluster systems. This seems reasonable, since in the present study only the final adsorbate structures are of interest, the

adsorbed methoxide is produced following dissociation of methanol into the CH_3O^- and H radicals, and a closed-shell electronic structure is the natural choice to model an extended surface. Moreover, Ricart et al. [17] have shown that the choice of the electronic state does not largely affect the basic bonding mechanisms.

To begin with, the free optimized adsorbate was placed on the cluster surface model with its oxygen atom pointing toward the high-symmetry surface sites. Partial geometry optimizations, in which the C–H bond lengths were fixed at 1.1042 Å, were then carried out to find the preferred adsorbate site conformations. Harmonic vibrational frequencies for the optimized methoxide and methoxide- d_2 conformations were obtained from the Hessian matrix, and scaled by a factor of 0.9613 as recommended [18]. Adsorption energies were computed as the difference between the total energy of the cluster-adsorbate super-system and the total energies of the cluster plus CH_3O^- isolated fragments, and were not corrected for possible basis set superposition errors, since those should not exceed $\sim 0.3\text{--}0.4$ eV in these systems, as checked using the counterpoise technique [19].

The extent of Fermi resonance has been estimated based on a normal mode model, by means of an effective Hamiltonian matrix with the unperturbed modes on the diagonal and the coupling constants as off-diagonal elements [20,21]. To a first approximation, the couplings between the two overtones (the so-called Darling–Dennison coupling constants) and between the overtones and the $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ mode were disregarded, since they are expected to be less significant [8,22]. This led to the following symmetric effective Hamiltonian matrix, in which the off-diagonal elements are the coupling constants ω_{12} , ω_{13} and ω_{14} for $\nu_{\text{s}}\text{CH}_3/2 \times \delta_{\text{s}}\text{CH}_3$, $\nu_{\text{s}}\text{CH}_3/2 \times \delta_{\text{as}}\text{CH}_3(A'')$ and $\nu_{\text{s}}\text{CH}_3/2 \times \delta_{\text{as}}\text{CH}_3(A')$, respectively

$$H = \begin{pmatrix} \nu_{\text{s}}\text{CH}_3 & \omega_{12} & \omega_{13} & \omega_{14} \\ & 2 \times \delta_{\text{s}}\text{CH}_3 & 0 & 0 \\ & & 2 \times \delta_{\text{as}}\text{CH}_3(A'') & 0 \\ & & & 2 \times \delta_{\text{as}}\text{CH}_3(A') \end{pmatrix}$$

These constants were allowed to vary (from zero and with steps of 1 cm^{-1}) until finding the

least-square error between the experimental frequencies and the eigenvalues of H [6].

4. Results and discussion

The RAIR spectra (in the range $2600\text{--}3100 \text{ cm}^{-1}$), shown in Fig. 2, were recorded upon adsorbing 0.1 L of methanol and methanol- d_2 on clean Ru(001), at 90 K. At this coverage and temperature, methanol undergoes dehydrogenation, yielding adsorbed methoxide [2].

In the spectrum of CHD_2O^- , the observation of a pair of bands, at 2957 and 2918 cm^{-1} , assigned to the νCH mode (in plane A' in C_s , and A in C_1 ,

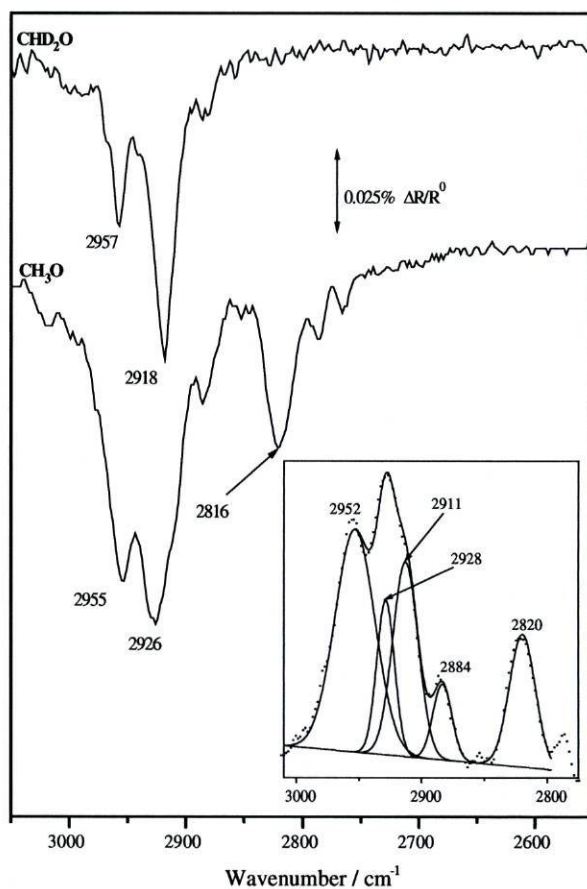


Fig. 2. RAIR spectra (region between 2600 and 3100 cm^{-1}) of methoxide and methoxide- d_2 adsorbed on clean Ru(001), at 90 K, after an exposure of 0.1 L. *Inset*: deconvolution of the CH stretching region of the CH_3O -spectrum.

Table 1
Calculated properties and adsorption energy (E_{ads}) of CH_3O^- on the different sites of Ru(001)

Parameter	hcp	top	bridge	fcc
E_{ads}/eV	2.32	1.88	1.86	1.64
$d(\text{O}-\text{Ru})/\text{\AA}$	1.59	2.05	1.75	1.76
$\text{ang}(\text{C}-\text{O}-\text{Surf})/^\circ$	177	116	133	173
Order of stability	1	2	3	4

Vibrational modes at the hcp site

Assignment	Wavenumber/ cm^{-1}
$\delta_s\text{CH}_3(A')$	1413
$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3(A'')$	1435
$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3(A')$	1444
$\nu_s\text{CH}_3(A')$	2828
$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3(A'')$	2895
$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3(A')$	2898

respectively [23]), is indicative of two non-equivalent C–H coordinates, confirming that this species is adsorbed in a tilted configuration, although still containing a symmetry plane (C_s) [5]. Taking this local symmetry into account, the three bands at 2820, 2926 and 2955 cm^{-1} in the CH_3O^- spectrum were assigned to the $\nu_s\text{CH}_3$, $2 \times \delta_s\text{CH}_3/2 \times \delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ and $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ modes, respectively [2]. The observation of the latter can only occur for C_s symmetry.

This interpretation is supported by the results of the DFT cluster calculations. In fact, inspection of Table 1 shows that radical methoxide adsorbs preferentially on threefold hcp hollow sites, adopting a slightly tilted orientation, as shown in Fig. 3. The computed frequencies for these sites also confirm the likelihood of a Fermi resonance in the vibrational spectra, since the antisymmetric and symmetric methyl overtones are very close in

energy to the stretching fundamentals. To further check these results, additional test calculations were performed with two cluster models that preserve the hcp and fcc threefold symmetry, namely a Ru_{13} [6,7] cluster to model the hcp adsorption site (the inverted Ru_{13} cluster, i.e., with six Ru atoms in the top surface layer and seven in the second one) and a Ru_9 [6,3] cluster to model the fcc site (with six Ru atoms in the top surface layer and three in the second one). Such calculations resorted to a similar strategy and the same electronic structure method as described previously. The attained results confirmed that the titled C_s optimal geometry adopted by the adsorbed CH_3O^- was not an artefact of the present calculations, since identical geometric parameters were obtained for this species (e.g., Ru_{13} [6,7]: $\text{ang}(\text{C}-\text{O}-\text{Surf}) = 177^\circ$; Ru_9 [6,3]: $\text{ang}(\text{C}-\text{O}-\text{Surf}) = 172^\circ$).

As mentioned above, the Fermi analysis of the C–H stretching region was performed considering the coupling between the symmetric stretching and the deformation modes. Only the latter can be determined experimentally, although they are too weak to be detected by our RAIR system at such low coverage [2]. Therefore, the wavenumber obtained for $\delta_s\text{CH}_3$ (1435 cm^{-1}), by Hrbek et al. using EELS [1], was used. The unperturbed $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ and $\nu_s\text{CH}_3$ modes were estimated as by Åsmundsson et al. [6]

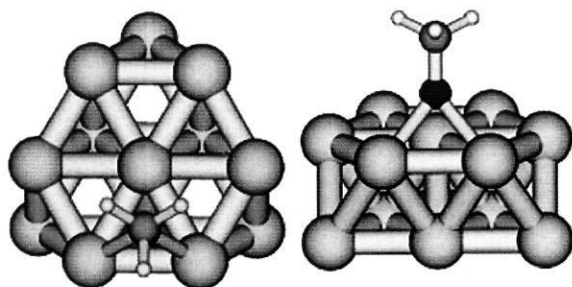


Fig. 3. Top and side and views of the optimized methoxide adsorbed on the hcp site of the $\text{Ru}_{13}(7,6)$ cluster.

$$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3 = [\delta_{\text{as}}\text{CH}_3(\text{calc})/\delta_{\text{s}}\text{CH}_3(\text{calc})] \times \delta_{\text{s}}\text{CH}_3(\text{exp}) \quad (1)$$

$$\nu_{\text{s}}\text{CH}_3 = [\nu\text{CH}(\text{CHD}_2\text{O}, \text{exp})/\nu\text{CH}(\text{CHD}_2\text{O}, \text{calc})] \times \nu_{\text{s}}\text{CH}_3(\text{calc}). \quad (2)$$

The measured and calculated frequencies determined for the νCH mode in CHD_2O were 2918 and 2875 cm^{-1} , respectively. The remaining values were taken from those calculated by DFT for the preferential hcp adsorption site (see Table 1).

The perturbed experimental frequencies were obtained by deconvolution of the CH_3O -spectrum, the best adjustment (with $\chi^2 = 1.8 \times 10^{-11}$ and $\rho = 0.998$) being achieved with five gaussians, as shown in the inset of Fig. 2. The bands at 2820, 2884, 2911, 2928 and 2952 cm^{-1} are assigned to the $\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$, $2 \times [\delta_{\text{s}}\text{CH}_3(A')]$, $2 \times [\delta_{\text{as}}\text{CH}_3(A'')]$, $2 \times [\delta_{\text{as}}\text{CH}_3(A')]$, and $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ modes, respectively. The experimental and estimated data applied are summarised in Table 2, including the resulting best-fit coupling constants and the perturbed frequencies obtained upon diagonalization of the H matrix. An estimate of the relative band intensities can also be determined from the amount of the methyl symmetric stretch in the corresponding eigenvectors of the diagonalized matrix; the square of these coefficients are given as percentages in Table 2.

As can be seen, the calculated perturbed frequencies differ less than 7 cm^{-1} from the experimental values with a mean squared deviation of only 0.8 cm^{-1} . The absolute values of the Fermi resonance coupling constants compare also well with those obtained for the free methanol molecule [24].

Nonetheless, the calculated band intensities do not reproduce the experimental ones, although the two more intense are the same: $\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$ and $2 \times \delta_{\text{as}}\text{CH}_3(A'')$. This problem may arise from some applied simplifications, such as not including other modes in the H matrix (for instance $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$). So far, the results obtained by including this mode were not satisfactory, most probably due to the difference between the experimental maximum (at 2952 cm^{-1}) and the theoretical unperturbed value predicted by the DFT cluster calculations ($\sim 2895 \text{ cm}^{-1}$). An alternative way that remains is to include the Fermi resonance coupling on an ab initio level as well.

5. Conclusions

The combination of DFT cluster calculations and Fermi resonance analysis enables a successful qualitative description of the C–H stretching region of methoxide adsorbed on Ru(001), whenever the effective coverage induces a tilted geometry, and therefore C_s local symmetry. In this

Table 2
Experimental and unperturbed data used in the Fermi resonance analysis

Experimental values		Unperturbed values	Mode
Wavenumber/ cm^{-1}	Intensity (%)	Wavenumber/ cm^{-1}	
2928	21	2933	4: $2 \times \delta_{\text{as}}\text{CH}_3(A')$
2911	40	2894	3: $2 \times \delta_{\text{as}}\text{CH}_3(A'')$
2884	12	2870	2: $2 \times \delta_{\text{s}}\text{CH}_3(A')$
2820	27	2870	1: $\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$
Calculated values			
Wavenumber/ cm^{-1}	Intensity (%)	Coupling constants	Mode
2934	3	$ \omega_{14} = 5$	4: $2 \times \delta_{\text{as}}\text{CH}_3(A')$
2918	42	$ \omega_{13} = 16$	3: $2 \times \delta_{\text{as}}\text{CH}_3(A'')$
2890	4	$ \omega_{12} = 42$	2: $2 \times \delta_{\text{s}}\text{CH}_3(A')$
2825	51		1: $\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$

Calculated wavenumbers, intensities and coupling constants $|\omega_{ij}|$, giving the best fit to experiment.

study, it was taken into account the coupling between the symmetric stretching mode and the overtones of the deformation methyl modes, yielding coupling constants of 42, 16 and 5 cm^{-1} for $\nu_s\text{CH}_3/2 \times \delta_s\text{CH}_3$, $\nu_s\text{CH}_3/2 \times \delta_{as}\text{CH}_3(A'')$ and $\nu_s\text{CH}_3/2 \times \delta_{as}\text{CH}_3(A')$, respectively. They led to theoretical wavenumbers in accord with the experimental values to within 7 cm^{-1} or better. The modelling of the intensity redistribution is not so satisfactory. This may be due either to neglecting other anharmonic resonances or combination modes that are significant in the C-H stretching region, or to a coverage dependence of the unperturbed and experimental frequencies. The improvement of the present analysis will be the focus of future work, both by attempting to decrease the experimental coverage and by including the effect of lateral interactions in the theoretical calculations.

Acknowledgements

This work was supported by Fundação para a Ciência e a Tecnologia (F.C.T.), Project POCTI/33765/QUI/2000. R. Barros acknowledges Praxis XXI Ph.D. grant BD/21367/99.

References

- [1] J. Hrbek, R.A. dePaola, F.M. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 2818.
- [2] R.B. Barros, A.R. Garcia, L.M. Ilharco, *Phys. Chem. B* 105 (2001) 11186.
- [3] R. Zenobi, J. Xu, J.T. Yates, B.N.J. Persson, A.I. Volokitin, *Chem. Phys. Lett.* 208 (1993) 414.
- [4] E. Fermi, *Z. Phys.* 71 (1931) 250.
- [5] P. Uvdal, A.D. MacKerell Jr., C.M. Friend, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 12258.
- [6] R. Ásmundsson, P. Uvdal, *J. Chem. Phys.* 112 (2000) 366.
- [7] K. Mudalige, S. Warren, M. Trenary, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 2448.
- [8] M.P. Andersson, P. Uvdal, A.D. MacKerell Jr., *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 5200.
- [9] M.A. Chesters, E.M. McCash, *Spectrochim. Acta* 43A (1987) 1625.
- [10] W.S. Sim, P. Gardner, D.A. King, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 16002.
- [11] L.M. Ilharco, A.R. Garcia, J.L. Silva, *Surf. Sci.* 371 (1997) 289.
- [12] H. Pfnür, D. Menzel, F.M. Hoffmann, A. Ortega, A.M. Bradshaw, *Surf. Sci.* 93 (1980) 431.
- [13] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648.
- [14] M.J. Frisch et al., Inc., Gaussian 98, Revision A.11.2, Pittsburgh PA, 2001.
- [15] P.J. Hay, W.R. Wadt, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 270.
- [16] P.S. Bagus, F. Illas, in: P.V. Schleyer, N.L. Allinger, T. Clark, J. Gasteiger, P.A. Kollman, H.F. Schaefer III, P.R. Schreiner (Eds.), *Encyclopedia of Computational Chemistry*, 4, Wiley, Chichester, UK, 1998, p. 2870.
- [17] J.M. Ricart, J. Rubio, F. Illas, P.S. Bagus, *Surf. Sci.* 304 (1994) 335.
- [18] P. Scott, L. Radom, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 16502.
- [19] S.F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* 19 (1970) 553.
- [20] J.P. Champion, A.G. Robiette, I.M. Mills, G. Graner, *J. Mol. Spectrosc.* 96 (1982) 422.
- [21] E.B. Wilson, J.C. Decius, P.C. Cross, *Molecular Vibrations*, Dover, New York, 1980.
- [22] W. Schneider, W. Thiel, *Chem. Phys.* 159 (1992) 49.
- [23] A. Serrellach, R. Meyer, Hs.H. Gunthard, *J. Mol. Spectrosc.* 52 (1974) 94.
- [24] L. Halonen, *J. Chem. Phys.* 106 (1997) 7931.