JOSÉ RICHARD BAPTISTA GOMES

PROCESSOS QUÍMICOS EM INTERFACES



Departamento de Química
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto
1999

JOSÉ RICHARD BAPTISTA GOMES

PROCESSOS QUÍMICOS EM INTERFACES

Tese apresentada à Faculdade de Ciências da Universidade do Porto para obtenção do grau de Doutor em Química

PORTO

1999

À Paula

AGRADECIMENTOS

Desejo expressar a minha gratidão em primeiro lugar ao meu supervisor, Professor Doutor José Ferreira Gomes, pela orientação prestada, pela liberdade de trabalho, pelas críticas oportunas e pelas estimulantes discussões ao longo destes quatro anos.

Ao Professor Doutor Francesc Illas e ao grupo que lidera agradeço a hospitalidade e simpatia com que me acolheram no Departament de Química Física da Universitat de Barcelona e também a proveitosa colaboração científica.

À Licita agradeço a desinteressada ajuda que me deu na resolução do meu processo de naturalização.

À Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica, à Fundação para a Ciência e a Tecnologia e ao Programa PRAXIS XXI agradeço a bolsa de doutoramento (BD/5522/95) bem como as ajudas concedidas para viagens e participação em congressos internacionais.

Ao programa TMR (Training & Mobility of Researchers), financiado pela Comunidade Europeia, agradeço os financiamentos que permitiram as deslocações e estadias em Edimburgo, Barcelona e Helsínquia. Desejo também agradecer a este programa o acesso aos meios e às instalações do EPCC (Edinburgh Parallel Computing Center) e do CESCA (Centre de Supercomputació de Catalunya).

Também estou grato aos colegas do grupo de Química Teórica pelo apoio dispensado.

Agradeço à Geocities o espaço em disco e a possibilidade de mostrar na World Wide Web os resultados e avanços do meu trabalho de doutoramento (www.geocities.com/jrbgomes/phd.html).

Estou grato às seguintes pessoas pela partilha de momentos de contagiosa boa disposição e pela disponibilidade que sempre manifestaram para ajudar: Alfredo, Ana Martens, António "o Mouro" Dias, Azenha, Carlos, Connor, Carla, Cristina, Cristininha, Daniel, Elsa, Fermín, Fofo, Gabriel, Gavin (iú-ú), Kreckel, Ibério, Lena, Lia, Lulu, MAC, Maite, Miguel, Nelson, Nuño Rodri-Guéz, Núria, Óscar, Paulo, Pedro Sueco, Sandra, Txell, Vítor e também aos amigos de sempre: Filipe, Flip Alvicastro, Gonzagas Pedro e Marco, Miguel, Neca Pousa, Norbas, Pedrinha, Pirói, Rodrigo, Rube, Sandra, Sílvia, Sílvia, Sónia, Tuentifaibe, Zequinha.

Finalmente, agradeço às pessoas de quem eu mais gosto. Aos meus avós maternos e à minha madrinha agradeço o tratamento especial com que sempre me trataram. Aos meus pais agradeço os sacrifícios, os incentivos e o carinho que sempre me dedicaram. À Paula agradeço todo o apoio, a companhia, os conselhos e as alegrias que sempre me dá.

SOBRE O AUTOR

José Richard Baptista Gomes nasceu em 1974 na cidade de Caracas-Venezuela. Obteve o diploma Técnico-Profissional de Química pelo Colégio Internato dos Carvalhos em 1991. Posteriormente ingressou na Faculdade de Ciências da Universidade do Porto onde concluiu no ano de 1995 a licenciatura em Química – Ramo de Especialização Científica.

No âmbito da disciplina de Seminário (4º ano da licenciatura em Química), realizou um trabalho teórico envolvendo o estudo da hidratação de sistemas arginina-arginina. Em 1996, sob a orientação do Prof. Doutor José Ferreira Gomes, iniciou o Doutoramento em Química da Faculdade de Ciências do Porto. O seu trabalho de doutoramento insere-se na área de Química Teórica e consistiu no estudo de processos químicos em interfaces.

Nos períodos de Abril a Junho de 1998, de Fevereiro a Abril de 1999 e Junho de 1999 realizou uma parte da investigação para doutoramento no Departament de Química Física da Facultat de Química de Barcelona, a convite do Prof. Doutor Francesc Illas.

Foi monitor, na Faculdade de Ciências do Porto, da disciplina de Introdução à Química I das Licenciaturas de Física, de Física e Tecnologia dos Materiais e de Optoelectrónica e Lasers durante o período de Novembro de 1996 a Fevereiro de 1997. Ainda na mesma Faculdade, de Novembro de 1998 a Junho de 1999, foi monitor das disciplinas de Tecnologias de Informação e Comunicação da Licenciatura em Química e Energia e Organização em Sistemas Biológicos da Licenciatura em Bioquímica.

RESUMO

No presente trabalho foi realizado um estudo teórico do mecanismo da reacção de oxidação do metanol catalisada por superfícies de metais de transição. Os fenómenos que ocorrem junto às superfícies metálicas envolvem apenas um número limitado de átomos da superfície, o que possibilita o estudo teórico dos processos catalíticos através de pequenos agregados metálicos. Os sistemas químicos de interesse para a interpretação do mecanismo de reacção de oxidação do metanol foram estudados com o método híbrido B3LYP baseado na teoria dos funcionais de densidade.

No primeiro capítulo faz-se uma descrição dos aspectos gerais da catálise heterogénea. São introduzidos alguns termos frequentemente usados na ciência das superfícies, descrevem-se os vários tipos de catalisadores heterogéneos e algumas das técnicas experimentais correntemente usadas para o estudo dos fenómenos catalíticos.

No segundo capítulo é abordada a temática da teoria dos funcionais de densidade (DFT). Apesar desta teoria assentar em ideias que surgiram no primeiro quartel do século XX e o seu desenvolvimento ocorrer no início da segunda metade deste século, os métodos baseados na teoria dos funcionais de densidade só começaram a ser bastante usados já na década de noventa. Por outro lado, devido ao grande sucesso da DFT, são constantemente propostos novos métodos de cálculo. Neste capítulo descreve-se, de forma concisa, a evolução do DFT e as estratégias computacionais para o cálculo de propriedades químicas com interesse para o estudo teórico da oxidação do metanol.

No terceiro capítulo são apresentados os resultados obtidos através de cálculo quântico para a adsorção dos reagentes, intermediários e produtos que surgem ao longo da reacção de oxidação do metanol. Os resultados obtidos para a adsorção do radical metoxilo nas superfícies (111) de cobre e da prata e para a adsorção do formato em Cu (100) e (110) confirmam resultados experimentais já existentes. Fizeram-se também cálculos para a adsorção do radical metoxilo em Au (111) e do formato em Cu (111). Os parâmetros geométricos, a energia de adsorção e os números de onda vibracionais obtidos são de grande importância, atendendo a que são os únicos descritos até à data. Mais relevantes são, contudo, os resultados obtidos para a adsorção do dioximetileno em Cu (111) e do formilo nas superfícies (111) de cobre, ouro e platina. A ocorrência destas espécies havia sido proposta em trabalhos experimentais, mas ainda não se havia realizado nenhum estudo das

características de adsorção destas moléculas. Neste trabalho mostra-se porque é que o dioximetileno não é observado experimentalmente e também porque é que em meio alcalino a oxidação do metanol catalisada por cobre, ouro ou platina ocorre distintamente. Averiguou-se igualmente qual o papel de espécies co-adsorvidas com o metoxilo na superfície Cu (111) no passo reaccional $CH_3O \longrightarrow H_2CO$. Finalmente, foi também estudada a adsorção do metanol e do formaldeído em Cu (111).

No último capítulo são salientadas as conclusões mais importantes deste trabalho. É apresentado o perfil energético calculado ao longo do processo de oxidação total do metanol a dióxido de carbono, catalisado pela superfície (111) de cobre.

ABSTRACT

The present work describes a theoretical study of the mechanism of methanol oxidation catalysed by transition metal surfaces. The phenomena which occur near the metal surface only involve a small number of surface atoms, which allows theoretical studies using small metal clusters. The chemical systems relevant for the interpretation of the mechanism of methanol oxidation were studied by the B3LYP hybrid method based on the density functional theory (DFT).

General concepts on heterogeneous catalysis are considered in the first chapter. The most common terminology of surface science is introduced; several kinds of heterogeneous catalysts and some experimental techniques used on catalysis studies are described.

The second chapter is focused on the density functional theory. This theory is based on principles established in the first quarter of the 20^{th} century and has been developed during the 60s. However, methods based on DFT only became a common tool in the 90s. The success of DFT methods led to the constant demand of new calculation methods. This chapter includes a brief description of the evolution of DFT and of the computational strategies for the calculation of the chemical properties relevant for the theoretical study of methanol oxidation.

The third chapter presents the results obtained through quantum calculations for the adsorption of reagents, intermediates and products which are involved in the mechanism of methanol oxidation. The results for methoxy radical adsorption on (111) surfaces of copper and silver and those for the adsorption of formate on Cu (100) and Cu (110) confirm what had been observed in previous experimental studies. Calculations were also performed for the adsorption of methoxy radical on Au (111) and of formate on Cu (111). The geometric parameters, the adsorption energies and the vibrational wavenumbers calculated are of extreme importance, since they are the only quantitative data available to the present date. Of higher relevance are, nevertheless, the results obtained for the adsorption of dioxymethylene on Cu (111) and of formyl on the (111) surfaces of copper, gold and platinum. The formation of these species was suggested in some experimental works, but the characteristics of their adsorption had not been studied so far. The present theoretical work allowed to explain why dioxymethylene cannot be experimentally detected and also why methanol oxidation on copper, gold or platinum occurs differently under alkaline

conditions. The role of species co-adsorbed with methoxy on Cu (111) was also investigated for the reaction step $CH_3O \rightarrow H_2CO$. Finally, the study of methanol and formaldehyde adsorption on Cu (111) is also reported.

The main conclusions that can be drawn in this study are summarised in the last chapter. The calculated energy - reaction coordinate diagram for methanol oxidation to carbon dioxide, catalysed by a copper (111) surface, is presented.

RÉSUMÉ

Dans le présent travail, on a realisé une étude théorique du mécanisme de la réaction d'oxydation du méthanol catalysée par des surfaces de métaux de transition. Les phénomènes qui ont lieu à la surface métallique mettent en jeu un nombre limité d'atomes de la surface ce qui permet l'étude théorique des processus catalytiques avec des petits agrégats métalliques. Les sistèmes chimiques qui présentent un interêt pour l'interprétation du mécanisme de la reaction d'oxydation du méthanol ont été étudiés employant la méthode hybride B3LYP fondée sur la théorie des fonctionnels de densité.

Dans le premier chapitre, on fait une description des aspects généraux de la catalyse hétérogène. Quelques termes fréquemment employés dans la science des surfaces sont introduits; les différents types de catalyseurs hétérogènes sont décrits, ainsi que quelques unes des techniques expérimentales couramment employées pour l'étude des phénomènes catalytiques.

Dans le second chapitre, on aborde la thématique de la théorie des fonctionnels de densité (DFT). Bien que la théorie repose sur des idées apparues lors du premier quart du XXème siècle, et sur un théoreme fondamental paru aux années soissante, les méthodes soutenues par la théorie des fonctionnels de densité ont commencé a être employées courammment à partir des années quatre-vingt dix seulemment. D'autre part, grâce au succès de la DFT, de nouvelles méthodes de calcul sont constamment proposées. Dans ce chapitre on décrit, de façon concise, l'évolution de la DFT et les stratégies computationelles pour le calcul des propriétés chimiques d'interêt pour l'étude théorique de l'oxydation du méthanol.

Dans le trosième chapitre, on présente les résultats obtenus par calcul quantique pour l'adsorption des réactifs, intermédiaires et produits qui surgissent tout au long de la réaction d'oxydation du méthanol. Les résultats obtenus pour l'adsorption du radical méthoxyle sur les surfaces (111) de cuivre et d'argent, ainsi que pour l'adsorption du formate sur Cu (100) et (110) confirment les résultats expérimentaux déjà connus. Des calculs pour l'adsorption du radical méthoxyle sur Au (111) et du formate sur Cu (111) ont égalemment été réalisés. Les paramètres géométriques, l'energie d'adsorption et les nombres d'onde vibrationnels obtenus sont d'extrème importance puisqu'ils sont les seuls reportés à ce jour. Plus intéressants encore sont les résultats obtenus pour l'adsorption du dioxyméthylène sur Cu

(111) et du formyle sur surfaces (111) du cuivre, de l'or et de la platine. Ces espèces avaient été proposées expérimentalement mais il n'existait pas encore aucun travail sur l'étude des caractéristiques de l'adsorption de ces molécules. On montre pourquoi le dioxyméthylène n'est pas observé expérimentalement et aussi pourquoi, en milieu alcalin, l'oxydation du méthanol catalysée par le cuivre, l'or et la platine survient de façon distincte. On a égalemment enquêter sur le rôle, dans l'étape reactionnelle $CH_3O \longrightarrow H_2CO$, des espèces coadsorbées avec le méthoxyle sur la surface Cu (111). Finalement, l'adsorption du méthanol a été etudiée ainsi que celle du formaldehyde sur Cu (111).

Dans le dernier chapitre, on présente un sommaire des conclusions plus importantes du travail. Le profil énergétique au long du processus d'oxydation totale du méthanol en dioxyde de carbone catalysé par la surface de cuivre (111) est présenté.

ÍNDICE

Agradecimentos v

Prefácio sobre o autor vii

Resumo ix

Abstract xi

Résumé xiii

Índice xv

Índice de figuras xix

Índice de tabelas xxv

Índice de abreviaturas e símbolos xxix

CAPÍTULO 1 1

1 Catálise Heterogénea 3

1.1 Introdução histórica 3

1.2 Catalisadores heterogéneos 7

1.2.1 Tipos de catalisadores sólidos 7

1.2.2 Efeitos do catalisador: selectividade, promoção e envenenamento 8

1.3 Catalisadores metálicos 10

1.4 Reacções sobre superfícies metálicas 12

1.4.1 Adsorção 12

1.4.2 Mecanismo 15

1.5 Reacções envolvendo o metanol 16

Referências 21

CAPÍTULO 2 25

2 Metodologia Teórica 27

2.1 Introdução 27

2.2 Teoria dos funcionais de densidade 30

2.2.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn e Kohn-Sham 30

2.2.2 Potenciais efectivos 34

2.2.3 O significado dos valores próprios 38

2.2.4 Funcionais aproximados 39

2.2.5 Estratégias para a resolução das equações de Kohn-Sham 50

2.3 Funções de base 55

2.4 Pseudopotenciais 58

2.5 Cálculos de cargas atómicas 59

2.5.1 Análises de populações 59

2.5.2 Método de Merz-Singh-Kollman 62

2.6 Cálculo de frequências vibracionais 63

Referências 67

CAPÍTULO 3 69

3 Resultados 71

3.1 Introdução 71

3.2 Adsorção do radical metoxilo 73

3.3 Adsorção do formato 92

3.4 Adsorção do dioximetileno 109

3.5 Adsorção do formilo 121

3.6 Adsorção do metanol e do formaldeído 133

3.7 Adsorção de outras espécies presentes na oxidação do metanol 137

3.8 Decomposição do metoxilo em formaldeído 139

Referências 155

CAPÍTULO 4 165

4 Conclusões 167

APÊNDICES 173

Apêndice A1 Modos vibracionais do metoxilo 175

Apêndice A2 Modos vibracionais do formato 177

Apêndice A3 Modos vibracionais do dioximetileno 179

Apêndice A4 Modos vibracionais do formilo 181

Apêndice A5 Constantes e factores de conversão 183

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. 1. K. Fritz Haber. 4

Figura 1. 2. Exemplos de catalisadores heterogéneos. (a)- octaedros de MnO_6; (b)- zeólito; (c)- superfície (111) de cobre; (d)- células imobilizadas. 8

Figura 1. 3. Selectividade catalítica de alguns metais. 8

Figura 1. 4. Perda da actividade catalítica devido à adição de um "veneno químico" 9

Figura 1. 5. Arranjo dos átomos metálicos. (a)- estrutura hexagonal; (b)- estrutura cúbica de faces centradas; (c)- estrutura cúbica de corpo centrado. 10

Figura 1. 6. Planos cristalinos e índices de Miller. 11

Figura 1. 7. Representação esquemática de imperfeições que podem ocorrer em superfícies metálicas: degraus, terraços e cantos. 11

Figura 1. 8. Sítios de adsorção na superfície (111) de um metal com estrutura cúbica de faces centradas. 12

Figura 1. 9. Pontes e cavidades distintas numa superfície (110) e (111) de um metal com estrutura cúbica de faces centradas. 12

Figura 1. 10. Variação da energia potencial de adsorção do sistema adsorvido/substracto. (a)- adsorção química dissociativa; (b)- adsorção física; (c)- adsorção química molecular. 14

Figura 1. 11. Adsorção química de uma molécula de hidrogénio numa superfície de níquel. (a)- Molécula de hidrogénio adsorvida fisicamente; (b)- Estado de transição; (c)- átomos de hidrogénio adsorvidos quimicamente. 14

Figura 1. 12. Mecanismos possíveis para as reacções de catálise heterogénea numa superfície. (a)- mecanismo de Langmuir-Hinshelwood; (b)- mecanismo de Eley-Rideal. 15

Figura 1. 13. Diversidade de produtos obtidos através do metanol. 16

Figura 1. 14. Estruturas propostas para a adsorção do radical metoxilo em superfícies metálicas. (a)- com o eixo C-O inclinado em relação à superfície; (b) com o eixo C-O normal à superfície. 19

Figura 3. 1. Radical metoxilo. 73

Figura 3. 2. Representação do sistema CH_3O-Cu_3. 75

Figura 3. 3. Agregados metálicos com tamanho e forma distintas usados para o estudo sobre a variação da energia de adsorção e da distância do radical à superfície. 77

Figura 3. 4. Agregados Cu_7 usados para a representação dos sítios de adsorção em topo, ponte e em cavidades da superfície Cu (111). 78

Figura 3. 5. Comparação do efeito de inclinação do eixo C-O na energia de adsorção do radical metoxilo nas posições de topo, ponte e cavidade fcc da superfície (111) de cobre. 81

Figura 3. 6. Comparação do efeito de inclinação do eixo C-O na energia de adsorção do radical metoxilo nas posições de topo, ponte e cavidades hcp e fcc da superfície (111) de cobre. 84

Figura 3. 7. Comparação do efeito de inclinação do eixo C-O na energia de adsorção do radical metoxilo nas posições de topo, ponte e cavidades hcp e fcc da superfície (111) de prata. 87

Figura 3. 8. Comparação do efeito de inclinação do eixo C-O na energia de adsorção do radical metoxilo nas posições de topo, ponte e cavidades hcp e fcc da superfície (111) de ouro. 87

Figura 3. 9. Variação do momento dipolar calculado para o radical metoxilo, adsorvido em cavidades fcc das superfícies de cobre, prata e ouro, em função da distância do átomo de oxigénio do adsorvido à superfície. 89

Figura 3. 10. Orbitais molecular ligantes para o radical metoxilo adsorvido numa Cavidade da superfície (111) de cobre. A cor azul representa um isocontorno para Ψ=+0,05 e a vermelho um isocontorno para Ψ=-0,05. (a)- σ(C-O); (b)- σ(O-superfície); (c)- π(O-superfície); (d)- π(O-superfície). 90

Figura 3. 11. Rotação do grupo metilo em torno do eixo C-O do radical metoxilo adsorvido em Cu (111), Ag (111) e Au (111). 91

Figura 3. 12. Sítios possíveis para a adsorção do formato em Cu (100) e Cu (110). (a)- Ponte-curta; (b)- Topo, alinhado; (c) e (h)- Cavidade, alinhado; (d) e (g)- Ponte--cruzada; (e)- Cavidade, diagonal; (f)- Topo, diagonal; (i)-Ponte-longa. 93

Figura 3. 13. HCO_2. 94

Figura 3. 14. Vistas lateral e de cima do agregado de 8 átomos de cobre usado para simular a superfície Cu (100). 97

Figura 3. 15. Vistas lateral e de cima do agregado de 8 átomos de cobre usado para simular a superfície Cu (110). 97

Figura 3. 16. Vistas lateral e de cima do agregado de 8 átomos de cobre usado para simular a superfície Cu (110). 97

Figura 3. 17. Vistas lateral e de cima do agregado de 7 átomos de cobre usado para simular a superfície Cu (111). 98

Figura 3. 18. Vista lateral da geometria optimizada do HCO_2 numa ponte-curta (a) e numa ponte-cruzada (b) da superfície Cu (100). 100

Figura 3. 19. Orbitais moleculares ligantes para o formato adsorvido numa ponte--curta (parte esquerda) e numa ponte-longa (parte direita). Azul- isocontorno para Ψ=+0,05; Vermelho- isocontorno para Ψ=-0,05. 101

Figura 3. 20. Vista lateral da geometria optimizada do HCO_2 numa ponte-curta (a), numa ponte-longa (b) e numa ponte-cruzada (c) da superfície Cu (100). 103

Figura 3. 21. Vista lateral da geometria optimizada do HCO_2 numa ponte-curta (a) e numa ponte-cruzada (b) da superfície Cu (111). 105

Figura 3. 22. Variação do momento dipolar calculado para o formato, adsorvido numa ponte-curta (cu), numa ponte-cruzada (cr) e numa ponte-longa (lo) das superfícies de cobre (100), (110) e (111), em função da distância do átomo de oxigénio do adsorvido à superfície. 108

Figura 3. 23. Agregados metálicos usados no estudo da adsorção do dioximetileno em cobre. Vista lateral do agregado Cu_7 (4,3) (a) e do agregado Cu_{30} (14,8,8) (b). 110

Figura 3. 24. Dioximetileno. 111

Figura 3. 25. Vista lateral do dioximetileno adsorvido numa ponte-curta (a) e numa ponte-cruzada (b) do agregado Cu_7. 114

Figura 3. 26. Geometria optimizada do dioximetileno adsorvido no agregado Cu_{30}. Vista lateral do H_2CO_2 adsorvido numa ponte-curta (a) e numa ponte-cruzada (b). Vista de cima do H_2CO_2 adsorvido numa ponte-curta (c) e numa ponte-cruzada (d). 118

Figura 3. 27. Comparação do efeito de inclinação do plano O-C-O na energia de adsorção das espécies H_2CO_2 e $[H_2CO_2]^{2-}$ em pontes-curtas (cu) e em pontes--cruzadas (cr) dos agregados Cu_7 e Cu_{30} usados para simular a superfície (111) de cobre. 119

Figura 3. 28. Variação do momento dipolar com a distância do H_2CO_2 e do $[H_2CO_2]^{2-}$ à ponte-curta (cu) e à ponte-cruzada (cr) da superfície de cobre (111) simulada com os agregados Cu_7 e Cu_{30}. 120

Figura 3. 29. HCO. 123

Figura 3. 30. Vista lateral dos agregados Cu_{10} usados para simular a superfície (111) de cobre. (a) Cu_{10} (6,3,1); (b) Cu_{10} (7,3). 125

Figura 3. 31. Conformações η^1-HCO-C e η^2-HCO-C,O para o formilo adsorvido em superfícies de metais de transição. 125

Figura 3. 32. Vista de cima da geometria inicial do HCO adsorvido num topo (T), numa ponte (P) e nas cavidades hcp (H) e fcc (F) da superfície (111) de cobre. 126

Figura 3. 33. Vista de cima da geometria optimizada do HCO adsorvido num topo (T), numa ponte (P) e nas cavidades hcp (H) e fcc (F) da superfície (111) de cobre. 126

Figura 3. 34. Estrutura inicial (a) e estrutura optimizada mais estável (b) para o formilo adsorvido na superfície de cobre (111). 127

Figura 3. 35. Variação da energia de adsorção com a rotação do formilo em torno de um eixo imaginário normal à superfície e que passa pelo átomo de carbono. 128

Figura 3. 36. Variação da energia de adsorção com a distância do formilo às superfícies de cobre, prata e ouro. 132

Figura 3. 37. Variação do momento dipolar com a distância do formilo às superfícies de cobre, prata e ouro. 132

Figura 3. 38. Agregado Cu_{22}. 133

Figura 3. 39. Geometria optimizada para o metanol adsorvido na superfície de cobre. 135

Figura 3. 40. Paraformaldeído. 136

Figura 3. 41. Representação dos vários caminhos de reacção estudados para a decomposição do radical metoxilo catalisada pela superfície (111) de cobre. Nas figuras, as extremidades das setas indicam o sítio de adsorção do átomo de hidrogénio enquanto que as letras M e H indicam o sítio de adsorção do radical metoxilo e do radical hidroxilo, respectivamente. As cores das setas indicam o sítio de adsorção final do átomo de hidrogénio (superfície limpa) ou da molécula de água (superfície com OH co-adsorvido) na superfície (111); cinzento escuro-cavidade hcp-curta; vermelho- topo; verde-cavidade hcp-longa; azul- cavidade fcc. 141

Figura 3. 42. Vista lateral e de cima dos agregados metálicos usados para o estudo da decomposição do radical metoxilo na superfície limpa de cobre e na superfície de cobre com o radical hidroxilo co-adsorvido. M indica os sítios de adsorção do radical metoxilo e H o sítio de adsorção onde o átomo de hidrogénio fica adsorvido quer na superfície limpa quer na superfície com o radical hidroxilo co-adsorvido. 143

Figura 3. 43. Estrutura (I) optimizada para o formaldeído adsorvido sobre a superfície (111) de cobre. 145

Figura 3. 44. Estrutura (II) optimizada para o formaldeído adsorvido sobre a superfície (111) de cobre. 145

Figura 3. 45. Caminho de reacção proposto para a decomposição do formaldeído na superfície limpa de cobre. 148

Figura 3. 46. Diagrama de energia para a reacção de decomposição do radical metoxilo a formaldeído e hidrogénio atómico catalisada pela superfície de cobre. A linha a azul indica a inclinação do eixo C-O do metoxilo para uma cavidade fcc, a linha a verde indica inclinação para um topo, a linha a cinzento indica inclinação para uma cavidade hcp-curta e finalmente a linha a vermelho indica uma inclinação para a cavidade hcp-longa. O átomo de hidrogénio fica adsorvido nestes sítios de adsorção enquanto que o formaldeído é dessorvido da superfície originando H_2CO gasoso. 149

Figura 3. 47. Diagrama de energia para a reacção entre os radicais metoxilo e hidroxilo originando formaldeído e água. Inicialmente, o radical metoxilo encontra-se adsorvido numa cavidade fcc enquanto que o radical hidroxilo está adsorvido num topo (linha a verde), numa cavidade fcc (linha azul) ou numa cavidade hcp-longa (linha a vermelho). As moléculas de formaldeído e água no estágio final encontram-se na fase gasosa. 152

Figura 4. 1. Agregado Cu_{22}. 170

Figura 4. 2. Diagrama de energia para a reacção de oxidação do metanol. 171
A- $2CH_3OH_{(g)} + 3O_{(ads)}$; B- $2CH_3OH_{(ads)} + 3O_{(ads)}$; C- $2CH_3O_{(ads)} + 2O_{(ads)} + H_2O_{(g)}$; D- $2H_2CO_{(ads)} + 2O_{(ads)} + H_2O_{(g)} + H_{2\,(g)}$; D'- $2H_2CO_{(g)} + 2O_{(ads)} + H_2O_{(g)} + H_{2\,(g)}$; E- $2H_2CO_{2\,(ads)} + H_2O_{(g)} + H_{2\,(g)}$; F- $2HCO_{2\,(ads)} + H_2O_{(g)} + 2H_{2\,(g)}$; G- $2CO_{2\,(g)} + H_2O_{(g)} + 3H_{2\,(g)}$.

Figura 4. 3. Diagrama de energia para a reacção de oxidação do metanol. 172
A-$2CH_3OH_{(g)} + 4O_{(ads)}$; B- $2CH_3OH_{(ads)} + 4O_{(ads)}$; C- $2CH_3O_{(ads)} + 3O_{(ads)} + H_2O_{(g)}$; D- $H_2CO_{(ads)} + 2O_{(ads)} + 2H_2O_{(g)}$; D'- $H_2CO_{(g)} + 2O_{(ads)} + 2H_2O_{(g)}$; E- $H_2CO_{2\,(ads)} + 2H_2O_{(g)}$; F- $HCO_{2\,(ads)} + 2H_2O_{(g)} + H_{2\,(g)}$; G- $CO_{2\,(g)} + 2H_2O_{(g)} + 2H_{2\,(g)}$.

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. 1. Técnicas experimentais usadas na ciência das superfícies. 6

Tabela 1. 2. Exemplos de catalisadores heterogéneos e suas funções catalíticas. 7

Tabela 1. 3. Critérios para a distinção entre adsorção química e adsorção física. 13

Tabela 3. 1. Energia de adsorção e geometria optimizada (B3LYP/6-31G**) para o radical metoxilo na fase gasosa. 73

Tabela 3. 2. Energia de adsorção e valores optimizados das distâncias O-superfície metálica e C-O para o CH_3O adsorvido no agregado Cu_3. 75

Tabela 3. 3. Energia de adsorção e distância optimizada para o CH_3O adsorvido nas superfícies (111) de cobre, prata e ouro. A primeira coluna mostra o número de átomos metálicos em cada camada e o tipo de sítio de adsorção para cada vários agregados metálicos. 76

Tabela 3. 4. Valores optimizados de alguns parâmetros geométricos e energéticos para a adsorção do radical metoxilo nos sítios de adsorção em topo, ponte e cavidade. São também apresentados resultados de cargas de Mulliken e números de onda vibracionais. 79

Tabela 3. 4. Comparação dos números de onda vibracionais calculados impondo uma distância de 1,368 Å, de 1,42 Å (valor experimental para a distância C-O) com os obtidos usando o valor optimizado de 1,396 Å. A distância do átomo de oxigénio à superfície permanece praticamente inalterada com a optimização do comprimento de ligação C-O. 80

Tabela 3. 6. Valores optimizados de alguns parâmetros geométricos e energéticos para a adsorção do radical metoxilo nos sítios de adsorção em topo, ponte e cavidades hcp e fcc. São também apresentados resultados da carga total e de números de onda do adsorvido. 83

Tabela 3. 7. Valores optimizados de alguns parâmetros geométricos e energéticos para a adsorção do CH_3O nos sítios de adsorção em topo, ponte e cavidades hcp e fcc. São também apresentados resultados da carga total e dos modos normais de vibração do adsorvido. 86

Tabela 3. 8. Valores optimizados de alguns parâmetros geométricos e energéticos para a adsorção do radical metoxilo nos sítios de adsorção em topo, ponte e cavidades hcp e fcc. São também apresentados resultados da carga total e de números de onda vibracionais do adsorvido. 88

Tabela 3. 9. Geometria e energia optimizada para o HCO_2 e HCO_2^- no vácuo. 94

Tabela 3. 10. Números de onda vibracionais (cm^{-1}) para as espécies HCO_2 e HCO_2^- no vácuo. vf_1=*bending* OCO; vf_2=*wagging* CH fora do plano; vf_3=*stretching* assimétrico CO; vf_4=*wagging* CH no plano; vf_5=*stretching* simétrico CO; vf_6=*stretching* CH. 96

Tabela 3. 11. Energia de adsorção, geometria optimizada e cargas para o formato adsorvido numa ponte-curta e numa ponte-cruzada da superfície (100) de cobre. Os índices a e b são usados para distinguir os átomos de oxigénio no caso do formato adsorvido na ponte-cruzada. $Cu_{pc}O_a$ e $Cu_{pc}O_b$ refere-se à distância dos átomos de oxigénio aos átomos de cobre da ponte curta. Cu_oO_a e Cu_oO_b refere-se à distância dos átomos de oxigénio aos outros átomos de cobre que definem a cavidade. 99

Tabela 3. 12. Modos normais de vibração para o HCO_2 adsorvido numa ponte-curta e numa ponte-cruzada da superfície (100) de cobre. 100

Tabela 3. 13. Energia de adsorção, geometria optimizada e cargas para o formato adsorvido numa ponte-curta, numa ponte-longa e numa ponte-cruzada da superfície Cu (110). Os índices a e b são usados para distinguir os átomos de oxigénio no caso do formato adsorvido na ponte-cruzada. $Cu_{pc}O_a$ e $Cu_{pc}O_b$ refere-se à distância dos átomos de oxigénio aos átomos de cobre da ponte curta. Cu_oO_a e Cu_oO_b refere-se à distância dos átomos de oxigénio aos outros átomos de cobre que definem a cavidade. 102

Tabela 3. 14. Números de onda para o HCO_2 adsorvido numa ponte-curta, numa ponte--longa e numa ponte-cruzada da superfície (110) de cobre. 104

Tabela 3. 15. Energia de adsorção, geometria optimizada e cargas para o formato adsorvido numa ponte-curta e numa ponte-cruzada da superfície Cu (111). Os índices a e b são usados para distinguir os átomos de oxigénio no caso do formato adsorvido na ponte--cruzada. $Cu_{pc}O_a$ e $Cu_{pc}O_b$ refere-se à distância dos átomos de oxigénio aos átomos de cobre da ponte curta. Cu_oO_a e Cu_oO_b refere-se à distância dos átomos de oxigénio aos outros átomos de cobre que definem a cavidade. 105

Tabela 3. 16. Números de onda vibracionais para o HCO_2 adsorvido numa ponte-curta e numa ponte-cruzada da superfície (111) de cobre. 106

Tabela 3. 17. Energia de adsorção, geometria optimizada e cargas para o formato adsorvido numa ponte-curta da superfície Cu (100). $Cu_{pc}O_a$ e $Cu_{pc}O_b$ refere-se à distância dos átomos de oxigénio aos átomos de cobre da ponte curta. 107

Tabela 3.18. Geometria e energia optimizada para as espécies H_2CO_2 e $[H_2CO_2]^{2-}$ no vácuo. 111

Tabela 3. 19. Números de onda vibracionais (cm^{-1}) para as espécies H_2CO_2 e $[H_2CO_2]^{2-}$ no vácuo. 112

Tabela 3. 20. Energia, geometria e cargas totais obtidas com a aproximação de Mulliken e NPA para as espécies H_2CO_2 e $[H_2CO_2]^{2-}$ adsorvidas numa ponte-curta e numa ponte--cruzada da superfície de cobre (111). Para a adsorção numa ponte-cruzada, os índices a e b nos átomos de oxigénio referem-se aos átomos colocados sobre uma cavidade hcp e sobre uma cavidade fcc, respectivamente. 113

Tabela 3. 21. Números de onda vibracionais para o H_2CO_2 e para o $[H_2CO_2]^{2-}$ adsorvidos em Cu_7 (111). 115

Tabela 3. 22. Energia, geometria e cargas totais obtidas com a aproximação de Mulliken e NPA para o H_2CO_2 adsorvido numa ponte-curta e numa ponte-cruzada do agregado Cu_{30} (111). Para a adsorção numa ponte-cruzada, os índices a e b nos átomos de oxigénio referem-se aos átomos colocados sobre uma cavidade hcp e sobre uma cavidade fcc, respectivamente. 117

Tabela 3. 23. Números de onda vibracionais para o H_2CO_2 adsorvidos em Cu_{30} (111). 119

Tabela 3. 24. Energia total e geometria optimizada para as espécies HCO^+, HCO e HCO^- no vácuo. 123

Tabela 3. 25. Números de onda vibracionais (cm^{-1}) para as espécies HCO^+, HCO e HCO^- no vácuo. 124

Tabela 3. 26. Energia de adsorção, geometria optimizada e carga total no adsorvido (NPA) para o formilo adsorvido nos sítios de adsorção em topo, ponte e cavidades da superfície de cobre (111). 126

Tabela 3. 27. Energia de adsorção, geometria optimizada e carga total para o formilo adsorvido nas superfícies de cobre, ouro e platina. Encontram-se também na tabela, para efeitos de comparação, os dados referentes à adsorção do HCO^+ e do HCO^- em cobre. 129

Tabela 3. 28. Números de onda vibracionais para o radical formilo adsorvido nas superfícies (111) de cobre, ouro e platina. 131

Tabela 3. 29. Energia e geometria do metanol no vácuo e adsorvido na superfície (111) de cobre. 134

Tabela 3. 30. Energia e geometria do formaldeído no vácuo e adsorvido na superfície (111) de cobre. 136

Tabela 3. 31. Energia, geometria e carga total para o hidrogénio e o oxigénio atómicos adsorvidos em cavidades da superfície (111) de cobre. 137

Tabela 3. 32. Energia, geometria e carga total do radical hidroxilo adsorvido nas cavidades tetraédrica e octaédrica da superfície (111) de cobre. 138

Tabela 3. 33. Energia e geometria para o hidrogénio e o metoxilo adsorvidos no agregado de Cu_{22}. 144

Tabela 3. 34. Energia e geometria para o hidroxilo e o formaldeído adsorvidos no agregado de Cu_{22}. 144

Tabela 3. 35. Resultados optimizados para a co-adsorção do radical metoxilo e do radical hidroxilo na superfície (111) de cobre. 146

Tabela 3. 35. Resultados optimizados para as estruturas dos estados de transição obtidos para a reacção de decomposição do radical metoxilo na superfície limpa de cobre (111). 150

Tabela 3. 37. Resultados optimizados para as estruturas dos estados de transição obtidos para a reacção entre os radicais metoxilo e hidroxilo na superfície de cobre (111). 153

ÍNDICE DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

BLYP Método baseado na DFT com o funcional de permuta de Becke e o de correlação de Lee, Yang e Parr.

B3LYP Método híbrido de 3 parâmetros baseado na DFT proposto por Becke que usa o funcional de correlação de Lee, Yang e Parr.

B3P86 Método híbrido de 3 parâmetros baseado na DFT proposto por Becke que usa o funcional de correlação de Perdew86.

CASPT2 Método da perturbação de segunda ordem da função de onda do campo auto-consistente multiconfiguracional (CASSCF).

CASSCF Método do campo auto-consistente multiconfiguracional de espaço activo completo.

CHG Método de Breneman-Wiberg para o cálculo de cargas atómicas.

DFT Teoria dos funcionais de densidade.

EELS Espectroscopia de perda de energia electrónica.

EXAFS Estrutura alargada da espectroscopia de absorção de raios X (estrutura fina).

FT-RAIR Espectroscopia de absorção-reflexão de infravermelho com transformadas de Fourier.

G2 Método Gaussian-2.

HF Método de Hartree-Fock.

HREELS Espectroscopia de alta resolução de perda de energia electrónica.

IRAS Espectroscopia de absorção de infra-vermelho.

LANL1MB Base de funções (cerne grande) mínima para tratar os electrões de valência enquanto que os electrões mais internos (cerne) são considerados no pseudopotencial de Hay e Wadt.

LANL2DZ Base de funções (cerne pequeno) duplo zeta para tratar os electrões de valência enquanto que os electrões mais internos (cerne) são considerados no pseudopotencial de Hay e Wadt.

LANL2MB Base de funções (cerne pequeno) mínima para tratar os electrões de valência enquanto que os electrões mais internos (cerne) são considerados no pseudopotencial de Hay e Wadt.

LCAO-LDA Método de combinação linear de orbitais atómicas na aproximação de densidade local.

MCSCF Método do campo auto-consistente multiconfiguracional.

MP2 Método Moller-Plesset de segunda-ordem.

MP4 Método Moller-Plesset de quarta-ordem.

MRCI Método de interacção de configurações multireferencial.

MSK Método de Merz-Singh-Kollman para o cálculo de cargas atómicas.

NEXAFS Estrutura fina de raios X próximo da absorção.

NPA Análise de populações naturais.

PhD Difracção fotoelectrónica.

QCISD(T) Método de interacção de configurações com substituições simples e duplas com uma contribuição tripla para a energia.

RAIRS Espectroscopia de absorção-reflexão de infravermelho.

SEXAFS Estrutura alargada da espectroscopia de absorção de raios X (estrutura fina) de superfície.

STM Microscopia de varrimento por efeito de túnel.

TPRS Espectroscopia de reacção de temperatura programada.

XAFS Espectroscopia de absorção de raios X (estrutura fina).

XPD Difracção fotoelectrónica de raios X.

δ *bending* (deformação angular).

ρ *rocking* (deformação angular).

υ *stretching* (elongação).

τ *twist* (deformação angular).

w *wagging* (deformação angular).

assim assimétrico.

sim simétrico.

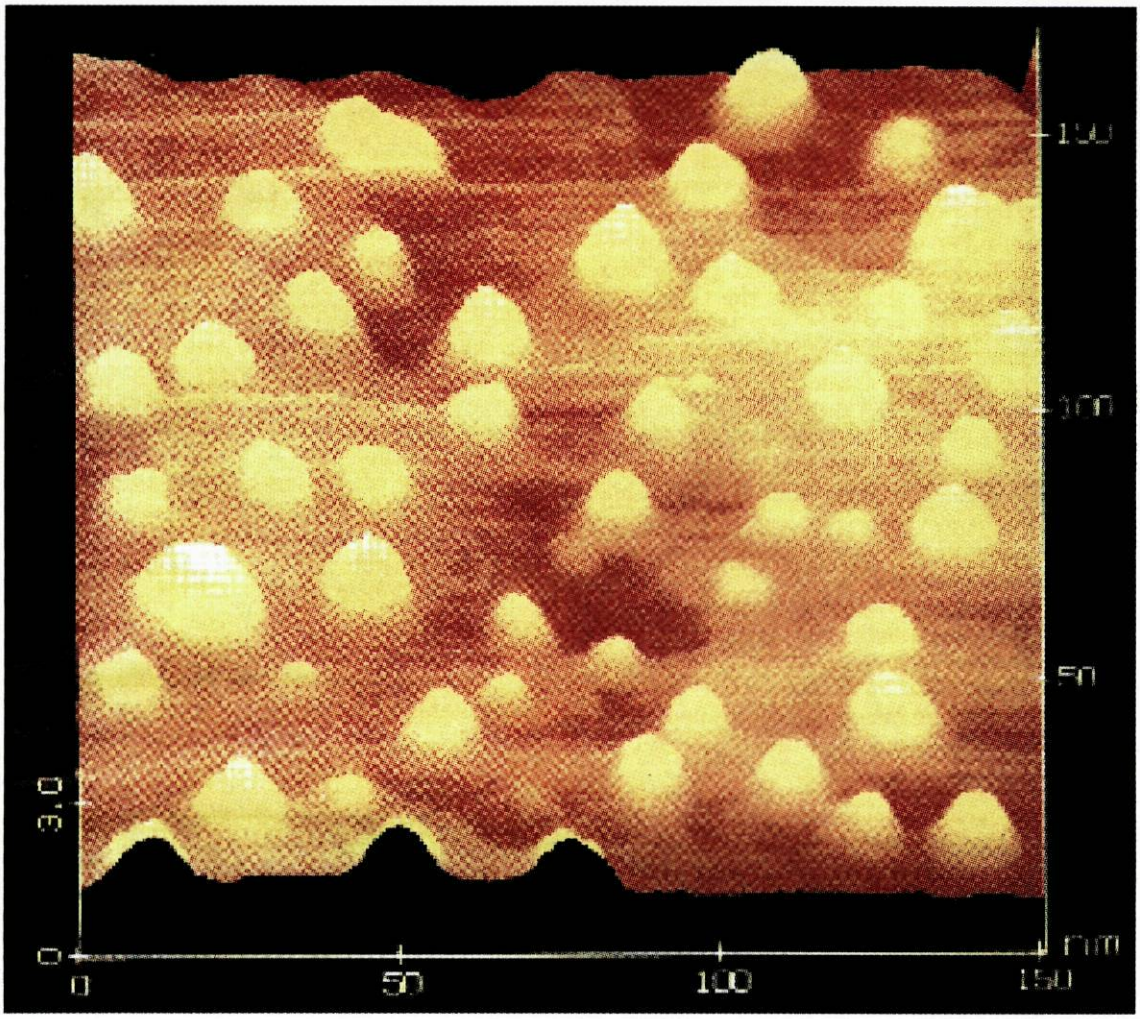


Imagem obtida por microscopia electrónica para a adsorção de tióis em Au (111) - K. Tamada *et al.* Langmuir 13 (1997) 1558.

CAPÍTULO 1

1 CATÁLISE HETEROGÉNEA

1.1 Introdução histórica

No início do século XIX [1,2], aquando de descobertas importantes no campo da Química e da Física, foi observado que algumas reacções químicas eram afectadas por pequenas quantidades de substâncias que não eram consumidas nessas mesmas reacções. Em 1814, Kirchhoff reparou que pequenas quantidades de ácido promoviam a hidrólise do amido e que pequenas quantidades de iões metálicos provocavam a decomposição do peróxido de hidrogénio. Em 1817, Humphry Davy descobriu que a introdução de platina aquecida numa mistura de ar e gás de carvão levava o metal a adquirir uma cor branca. Nos anos 20, J. W. Döbereiner introduziu o primeiro "isqueiro" no mercado, o qual combinava uma miniatura de um gerador de hidrogénio e platina finamente dividida. O hidrogénio produzido pela reacção entre o zinco e ácido sulfúrico era direccionado para a platina e reagia com o oxigénio atmosférico, sendo assim originada uma pequena chama. Foi Michael Faraday que, em 1834, começou a dar mais atenção a estes fenómenos e a estudar este tipo de reacções. Realizou experiências sobre a actuação da platina sobre as reacções de combinação de hidrogénio e oxigénio moleculares e de oxidação do etanol. Estas observações não podiam ser explicadas com base nos conhecimentos existentes na época sobre reactividade química. A primeira tentativa para a racionalização destas "estranhas" descobertas foi realizada por J. J. Berzelius no ano de 1836 [3]. Berzelius introduziu o termo "poder catalítico" como sendo a capacidade de dada substância, em pequenas quantidades, promover a ocorrência de reacções químicas sem nelas se consumir e o termo "catálise" como sendo o resultado desse "poder catalítico". Uma substância possuidora desse "poder catalítico" designar-se-ia "catalisador". Faraday observou nos seus estudos que certos gases, principalmente monóxido de carbono e etileno, suprimiam a actividade catalítica do metal. A primeira observação do género tinha sido realizada por Henry em 1824 quando reparou que o etileno inibia a reacção entre o hidrogénio e o oxigénio em platina. Foi assim descoberto o chamado "envenenamento" do catalisador.

No final dos anos setenta do século passado, Lemoine e Bertholet chegaram à conclusão que o catalisador não influenciava a posição de equilíbrio da reacção, isto é, quer a reacção ocorresse lentamente na ausência de catalisador ou rapidamente devido ao auxílio

de um catalisador, a decomposição do ácido iodídrico em hidrogénio e iodo chegava sempre ao mesmo ponto de equilíbrio (19%) a 350 °C.

Foi já no século XX que ocorreram as maiores descobertas no mundo da catálise, sendo o dia 2 de Julho de 1909 um marco histórico. Nesse dia o químico alemão K. Fritz Haber (figura 1.1) descobriu uma forma eficiente de preparar grandes quantidades de amoníaco a partir do hidrogénio e azoto moleculares usando um catalisador à base de magnetite reduzida (Fe_3O_4). A mistura de hidrogénio e azoto moleculares e o catalisador eram sujeitos a uma pressão elevada (aproximadamente 100 atmosferas) e temperaturas da ordem dos 500 °C. O catalisador de Haber foi melhorado pela empresa alemã *Badische Anilin & Soda-Fabrik* (BASF) surgindo assim a produção comercial do amoníaco. A crescente produção de amoníaco e a descoberta do poder catalítico da platina na oxidação do amoníaco a ácido nítrico (Oswald, 1903), proporcionaram à Alemanha os ingredientes necessários para o fabrico de explosivos durante a Primeira Guerra Mundial.

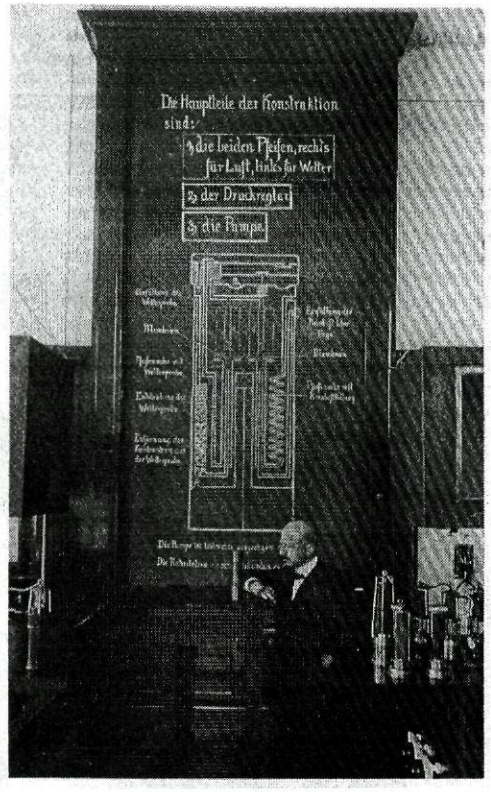


Figura 1. 1. K. Fritz Haber.

A primeira fábrica de síntese de metanol, recorrendo igualmente ao uso de reactores de altas pressões, foi também implementada pela BASF em 1923. O processo de fabrico era operado a 400 °C e a uma pressão de 200 bar, usando como catalisador um composto à base de óxido de zinco e óxido de crómio. Também na Alemanha e nos anos 20, foi introduzido o processo Fischer-Tropsch, para converter gás de síntese ($CO+H_2$) em hidrocarbonetos e álcoois. O catalisador usado era baseado em cobalto ou ferro. A partir destes compostos e através da sua oxidação selectiva foi então possível obter compostos tais como o benzeno, o naftaleno e o formaldeído.

Outro exemplo de um catalisador muito utilizado na indústria química é o do cloreto de alumínio ($AlCl_3$) usado para efectuar o *cracking* catalítico de alcanos pesados em alcenos e em alcanos mais leves. Na década de 60 apareceram catalisadores de metais suportados em óxidos metálicos e os zeólitos (compostos contendo cavidades e/ou canais de dimensão molecular capazes de reter grandes quantidades de água e outras moléculas polares). Nos

anos setenta surgiram as primeiras tentativas de utilizar os catalisadores usados pelos seres vivos, os enzimas. Este tipo de catalisadores consiste normalmente em enzimas ou células imobilizadas num substrato suporte à base de carbono com uma grande superfície de contacto.

A grande maioria destes catalisadores foram descobertos empiricamente, ou seja, experimentando um a um a sua capacidade de acelerarem ou não dadas reacções. Durante muitas décadas os investigadores não sabiam como é que os catalisadores funcionavam ao nível molecular, isto é, não se sabia qual o centro activo do catalisador, a sua estrutura, o modo como as reacções de superfície se processavam e o papel do catalisador nessas reacções. Até ao final da década de setenta, sabia-se muito pouco sobre as reacções de superfície, em comparação com o conhecimento das reacções de catálise homogénea. No início dos anos 80, com o aparecimento de inúmeras técnicas onde se fazem incidir feixes de electrões sobre a amostra (tabela 1.1), os conhecimentos das reacções à superfície foram significativamente alargados. O melhoramento de outras técnicas já existentes, tais como a espectroscopia fotoelectrónica de raios X (XPS) e a espectroscopia de infra-vermelhos (IR, FTIR), tabela 1.1, também contribuiu para o aprofundamento dos conhecimentos nesta área. O grande salto nas técnicas de estudo de superfícies foi dado com o aparecimento da espectroscopia electrónica de varrimento de túnel (STM) cuja resolução permite "visualizar" átomos da superfície. Além de todos estes avanços nas técnicas experimentais, o grande desenvolvimento da informática permitiu a aplicação de métodos teóricos no estudo dos fenómenos de superfície. Tal foi apenas possível muito 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 poucos átomos sendo muitas vezes o catalisador metálico representado apenas por um átomo. Com o desenvolvimento, paralelo ao da informática, de novos métodos teóricos, os sistemas estudados foram aumentando.

Muitos modelos teóricos têm sido empregues desde então; os métodos de estrutura electrónica onde se tenta resolver aproximadamente a equação de Schrödinger (métodos de Hartree-Fock, post Hartree-Fock e semi-empíricos), a teoria dos funcionais de densidade e técnicas de simulação (Monte Carlo e dinâmica molecular). No capítulo 2, encontra-se uma descrição mais detalhada de alguns destes métodos teóricos.

Feixe incidente	Feixe de saída		
Fotões	**Fotões**	**Electrões**	**Iões**
	Ressonância Magnética Nuclear, NMR	Espectroscopia fotoelectrónica UV, UPS	Espectrometria de massa com laser (LMMS)
	Resonância electrónica de spin (ESR)	Espectroscopia fotoelectrónica de raios-X (XPS)	Emissão fotoelectrónica
	Espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR)	Difracção fotoelectrónica de raios-X (XPD)	Microscopia de emissão de fotões
	Espectroscopia de Raman (RS; SERS)	Microscopia (PEEM)	
	Espectroscopia de Mossbauer (Moss. S)		
	Espectroscopia de absorção de raios–X (XANES)		
	Absorção de raios-X de estrutura fina (EXAFS)		
	Elipsometria		
	Difracção de raios-X (XRD)		
Electrões	Espectroscopia de emissão de raios-X (XRE)	Difracção electrónica de baixa energia (LEED)	
		Espectroscopia electrónica de Auger (AES)	
		Espectroscopia de alta resolução de perda de energia electrónica (HREELS)	
		Espectroscopia de perda de energia electrónica (EELS)	
		Microscopia electrónica de alta resolução (HREM)	
		Difracção electrónica (ED)	
		Microscopia de varrimento por efeito de túnel (STM)	
Iões	Emissão de protões induzida por raios-X (PIXE)		Espectroscopia de massa (SIMS)
	Espectroscopia de anulação de positrões (PAS)		Espectroscopia de divisão de iões (ISS)

Tabela 1. 1. Técnicas experimentais usadas na ciência das superfícies.

1.2 Catalisadores heterogéneos

1.2.1 Tipos de catalisadores sólidos

A grande maioria das indústria químicas e farmacêuticas tem vindo a usar catalisadores nos seus processos de fabrico. Foi estimado recentemente que 20% dos produtos industriais envolvem passos catalíticos na sua concepção [4]. Apesar de tudo, este valor é ainda considerado baixo o que faz com que os gastos em investigação nesta área sejam muito elevados.

Quando um cientista é chamado para desenhar um catalisador aplicável a uma nova reacção, deve ter em conta conhecimentos já adquiridos sobre os catalisadores existentes e suas propriedades. Com os recentes avanços na área da catálise heterogénea e com a necessidade de processos cada vez mais limpos e de alto rendimento na obtenção de produtos, a complexidade química e física dos catalisadores é cada vez maior. A catálise é essencialmente um fenómeno químico e a capacidade de uma substância actuar como um catalisador depende da sua natureza química. Na tabela 1.2 encontram-se os vários tipos de catalisadores heterogéneos existentes, classificados conforme a sua natureza química.

Classe	Função	Exemplos
Metais	Hidrogenação	Fe, Ni, Pd, Pt, Ag
Óxidos e sulfuretos semicondutores	Oxidação	NiO, ZnO, MnO_2, Cr_2O_3, Bi_2O_3-MoO_3, WS_2
Óxidos isoladores	Desidratação	Al_2O_3, SiO_2, MgO
Ácidos	Polimerização	H_3PO_4, H_2SO_4, SiO_2-Al_2O_3, zeólitos
Células imobilizadas / enzimas	Hidrólise	*arthrobacter, mortierella vinacea, glucose isomerase, penicillina amidase, pseudomona putida*

Tabela 1. 2. Exemplos de catalisadores heterogéneos e suas funções catalíticas. Ver figura 1.2.

A tabela 1.2 mostra que os metais de transição são catalisadores especialmente adequados para reacções envolvendo hidrogénio e hidrocarbonetos. Tal deve-se ao facto deste tipo de substâncias adsorverem facilmente em superfícies metálicas. Para a catálise de reacções de oxidação é necessário o uso de metais nobres como a platina, paládio e prata pois o metal terá que ser resistente à oxidação à temperatura de reacção e apenas estes possuem tal resistência. Muitos óxidos são também excelentes catalisadores para reacções de oxidação. Para reacções de dessulfuração é necessário o uso de sulfuretos metálicos. Óxidos como a alumina, sílica e o óxido de manganésio, são catalisadores muito fracos para

reacções de oxidação devido à sua fraca interacção com o oxigénio, mas a facilidade com que adsorvem água leva a que sejam usados em reacções de desidratação. Os ácidos são óptimos catalisadores para reacções de *cracking* devido à facilidade com que quebram ligações C-C e C-H. Usa-se outro tipo de catalisadores que se baseiam no uso de enzimas e células imobilizadas em substractos de carbono por exemplo para a isomerização da glucose a frutose.

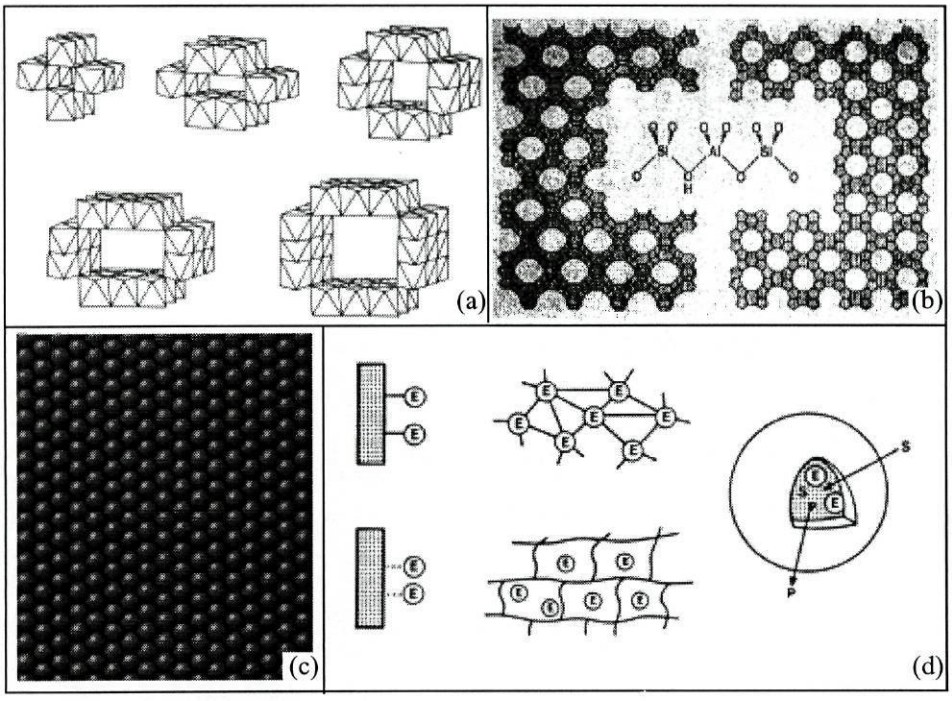


Figura 1. 2. Exemplos de catalisadores heterogéneos. (a)- octaedros de MnO_6; (b)- zeólito; (c)- superfície (111) de cobre; (d)- células imobilizadas.

1.2.2 Efeitos do catalisador: selectividade, promoção e envenenamento

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. Por exemplo, dependendo do catalisador usado, um ou mais produtos podem ser selectivamente formados a partir do etileno, como se mostra na figura 1.3 [2].

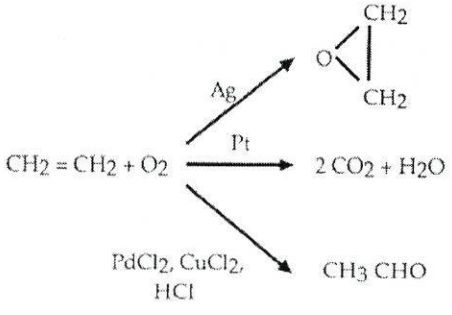


Figura 1. 3. Selectividade catalítica de alguns metais.

A actividade catalítica de um catalisador vai decrescendo de uma maneira geral ao longo do tempo, quer por razões químicas, quer por razões físicas, quer por combinação de ambas. A perda da actividade catalítica é denominada por "envenenamento" do catalisador. O envenenamento químico de um catalisador de platina usado para a hidrogenação do ácido crotónico (2-butenóico), é provocado pela presença de compostos de enxofre. Na figura 1.4 encontra-se um gráfico onde se mostra uma diminuição da actividade catalítica da platina na presença de diferentes compostos constituídos por enxofre. As substâncias responsáveis pelo envenenamento são adsorvidas na superfície metálica e levam a uma redução dos sítios catalíticos activos, impedindo a adsorção do reagente. Substâncias como o H_2S, NH_3, CO e compostos orgânicos heterocíclicos contendo azoto ou enxofre, geralmente envenenam este tipo de catalisadores.

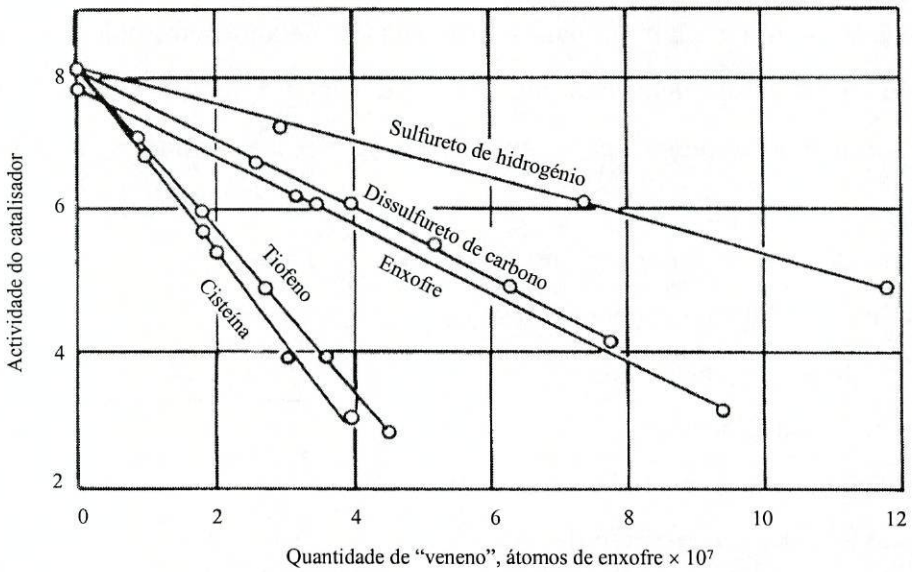


Figura 1. 4. Perda da actividade catalítica devido à adição de um "veneno químico" [5].

O envenenamento físico de um catalisador pode ser causado pela deposição de carbono, por exemplo, no cracking catalítico do petróleo. Este fenómeno é chamado coquificação. O envenenamento pode ser mais rápido se, além de formação de carbono, ocorrer também a formação de monóxido de carbono através da reacção $C+CO_2 \rightarrow 2CO$, sendo este um exemplo de envenenamento físico e químico.

Existem porém outras substâncias que melhoram a selectividade de um catalisador as quais se designam por promotores. Na conversão do etileno catalisado por prata (figura 1.3), pequenas quantidades de cloro adsorvido melhoram a selectividade na obtenção de óxido de etileno em lugar da oxidação completa a CO_2.

1.3 Catalisadores metálicos

Os catalisadores usados na indústria são geralmente partículas metálicas com dimensões que variam entre 1-100 nm, depositados em substractos porosos de óxidos vários com uma grande superfície de contacto. São preparados por técnicas de impregnação e co--precipitação em solução. Nestas técnicas de fabrico é controlada somente a forma, o tamanho da partícula e a distância entre partículas. A complexidade da composição e estrutura da superfície catalítica dificulta a investigação dos processos de catálise. Deste modo, o estudo detalhado do papel da superfície metálica na catálise heterogénea é muito importante.

Metais como o ferro e o ruténio são usados na síntese de amoníaco, a platina no hidrocracking do petróleo e a prata para a oxidação do metanol a formaldeído. A diferença da actividade catalítica de metal para metal pode dever-se à sua estrutura electrónica mas também à forma como os átomos são empacotados de modo a formarem cristais, agregados e superfícies.

A caracterização completa de uma superfície sólida requer conhecimentos não só quanto aos átomos que estão presentes mas também 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. Este arranjo espacial dos átomos influencia crucialmente a actividade catalítica. Os átomos constituintes podem adoptar uma estrutura hexagonal, cúbica de faces centradas ou de corpo centrado como se pode ver na figura 1.5.

Na estrutura hexagonal compacta e na cúbica de faces centradas cada átomo é rodeado por doze átomos vizinhos, enquanto que na cúbica de corpo centrado este número é de oito.

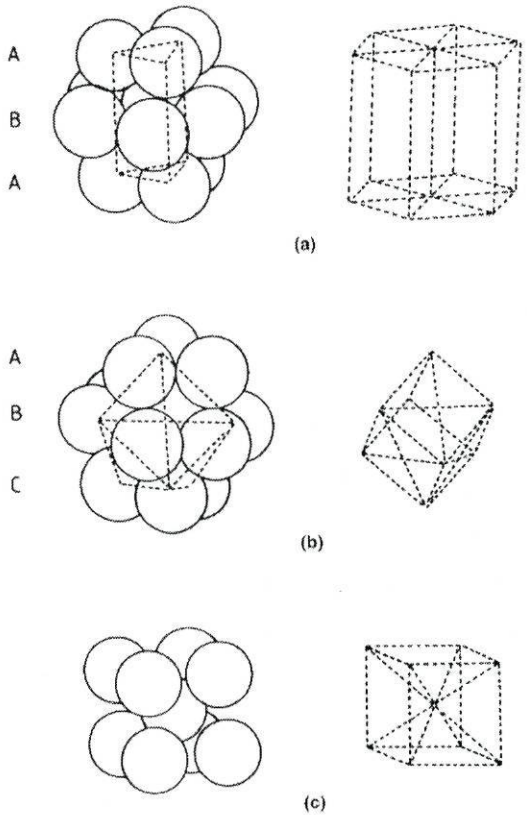


Figura 1. 5. Arranjo dos átomos metálicos. (a)- estrutura hexagonal; (b)- estrutura cúbica de faces centradas; (c)- estrutura cúbica de corpo centrado. Adaptado de [2].

Para cristais metálicos tridimensionais torna-se necessário definir o plano de corte da superfície. Esta definição é feita usando os índices de Miller. Na figura 1.6 encontram-se representados os índices mais baixos para uma disposição cúbica de faces centradas. Desta conclui-se que para um metal com estrutura cristalina cúbica de faces centradas (cobre, prata, ouro, níquel, platina, etc.), podem-se ter superfícies com elevada compactação [(100) e (111)] ou com espaços interatómicos maiores, como no caso da superfície (110).

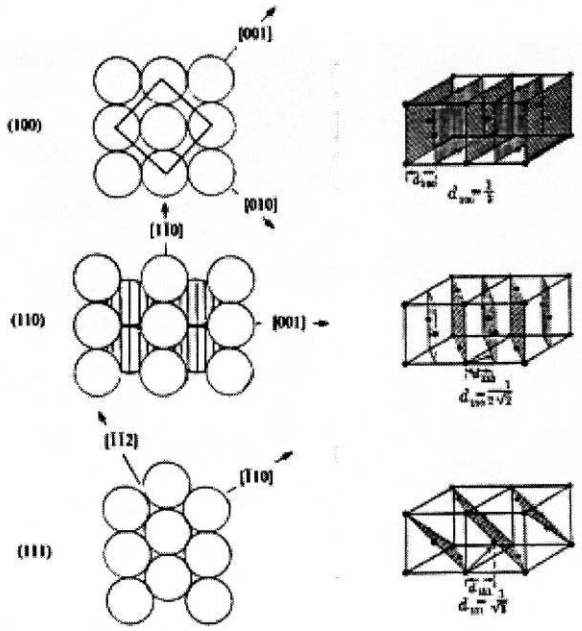


Figura 1. 6. Planos cristalinos e índices de Miller. Adaptado de [6,7].

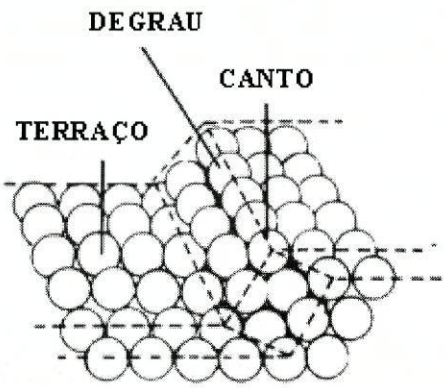


Figura 1. 7. Representação esquemática de imperfeições que podem ocorrer em superfícies metálicas: degraus, terraços e cantos. Adaptado de [7].

Podem surgir imperfeições metálicas que, geralmente são resultantes de deslocamentos das camadas atómicas. Na figura 1.7 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.

Num catalisador podemos ter distintos tipos de superfícies dum mesmo metal. De modo a ser possível a compreensão da catálise heterogénea e as formas de melhoramento de alguns processos catalíticos, torna-se necessário o estudo de modelos. Nestes modelos somente um dos índices de Miller é contemplado. Devido à forma esférica dos átomos podemos ter numa superfície metálica zonas distintas onde se pode dar a adsorção. Como se pode ver na figura 1.8 podemos ter a adsorção de uma espécie química directamente sobre um átomo ou nos interstícios da superfície. Uma superfície metálica tem 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 (figuras 1.8 e 1.9).

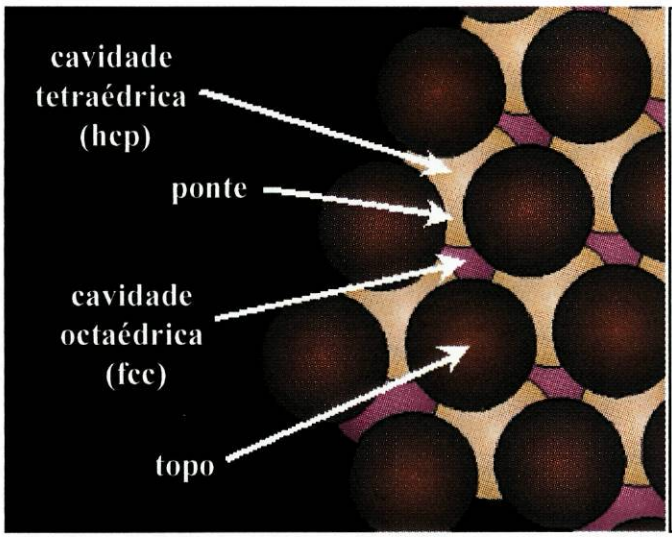


Figura 1. 8. Sítios de adsorção na superfície (111) de um metal com estrutura cúbica de faces centradas. As cores têm o mesmo significado das da figura 1.9.

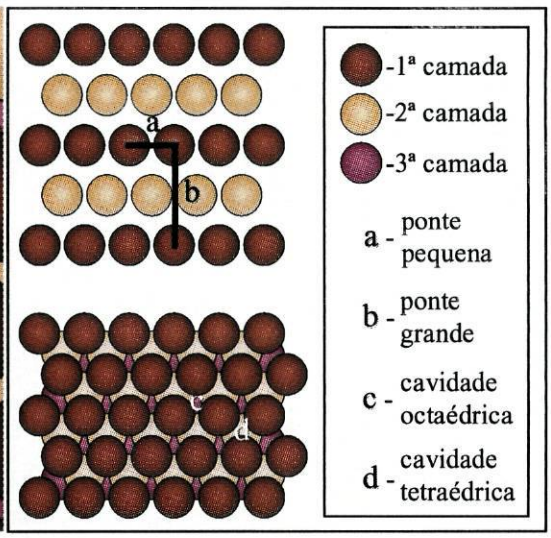


Figura 1. 9. Pontes e cavidades distintas numa superfície (110) e (111) de um metal com estrutura cúbica de faces centradas.

1.4 Reacções sobre superfícies metálicas

1.4.1 Adsorção

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 [1,2,8-11]. O fenómeno de adsorção é diferente do de absorção sendo este último um fenómeno passado no interior da superfície. No caso dos zeólitos a superfície não é só a face externa do sólido mas também as cavidades e canais de dimensão molecular no seu interior.

A forma mais fraca de adsorção é a adsorção física e é caracterizada pela ausência de ligação química entre o adsorvido e o substrato. A adsorção ocorre através de forças de interacção moleculares que podem ser de dipolo permanente, dipolo induzido e atracções quadrupolares. A existência deste tipo de forças leva a que seja denominada também de adsorção de van der Waals.

Até ao início do século XX os cientistas acreditavam que todos os fenómenos de adsorção eram do tipo que se denomina hoje em dia por adsorção física. Pensava-se que

algumas forças (inexplicadas) atractivas de longo alcance "puxavam" a matéria na fase gasosa para o sólido elevando a concentração de substâncias gasosas próximo da superfície. Este fenómeno era considerado semelhante à retenção da atmosfera terrestre pelo campo gravitacional da Terra. Considerava-se que a interacção da camada de gás adsorvido com os átomos do sólido era nula ou muito fraca. Esta fraca interacção com a superfície não influenciava as ligações internas do adsorvido, conservando a sua identidade embora causando por vezes a distorção da sua geometria.

Critério	Adsorção química	Adsorção física
Entalpia de adsorção, $-\Delta H_{ads}$	20 – 400 $kJmol^{-1}$	8 – 20 $kJmol^{-1}$
Energia de activação, E	Usualmente baixa	Zero
Temperatura de ocorrência	Depende da energia de activação mas usualmente é baixa	Depende da temperatura de ebulição mas usualmente é baixa
Reversibilidade	Frequentemente irreversível	Reversível
Zona de ocorrência	Centros activos de alguns sólidos	Toda a superfície de um sólido
Número de camadas adsorvidas	Uma	Mais de uma é possível

Tabela 1. 3. Critérios para a distinção entre adsorção química e adsorção física.

Em 1916 Langmuir introduziu outro tipo de interacção denominada adsorção química, após ter verificado a existência de interacções fortes de curto alcance entre o adsorvido e o substrato. Alguns átomos gasosos que atingiam a superfície ficavam ligados à mesma pela formação de uma ligação química entre o adsorvido e o sólido. 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 á 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.

A adsorção física é facilmente distinguível da adsorção química e as maiores diferenças entre estes dois tipos de adsorção encontram-se na tabela 1.3.

A adsorção é geralmente exotérmica. Devido ao estabelecimento de ligações químicas no caso da adsorção química, os valores de entalpia de adsorção encontram-se na gama habitual encontrada para as reacções químicas, geralmente entre os 40 e os 800

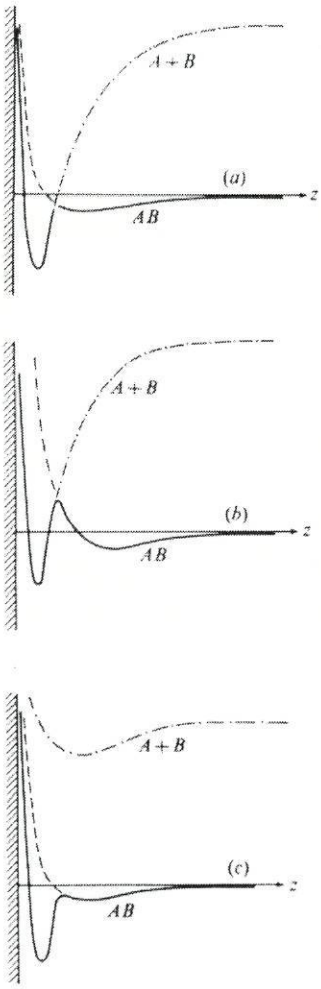


Figura 1. 10. Variação da energia potencial de adsorção do sistema adsorvido/substracto. (a)- adsorção química dissociativa; (b)- adsorção física; (c)- adsorção química molecular. Adaptado de [6].

kJ/mol. No caso da adsorção física, e devido à natureza das forças de ligação, os valores encontram-se na gama das entalpias de condensação ou vaporização e geralmente inferiores a 20 kJ/mol. A adsorção química conduz à formação de uma monocamada de adsorvido na superfície de um sólido. Um maior número de camadas de adsorvido ocorre através de adsorção física. Devido à inexistência de barreira de activação para a adsorção física (energia de activação nula) a velocidade da adsorção física é grande ao contrário da adsorção química. Na figura 1.10 encontra-se um diagrama da relação entre energia potencial e distância do adsorvido à superfície para os três tipos de adsorção já descritos: (a) adsorção física; (b) adsorção química molecular; (c) adsorção química dissociativa.

No caso da adsorção física a existência de uma barreira energética faz com que o adsorvido permaneça longe da superfície e assim longe do alcance das forças que levam à adsorção química. Como se pode ver nas figuras 1.10 (b) e 1.10 (c), a adsorção química é sempre precedida de adsorção física. Na figura 1.11 encontra-se uma representação da adsorção química molecular e dissociativa da molécula de hidrogénio numa superfície de níquel.

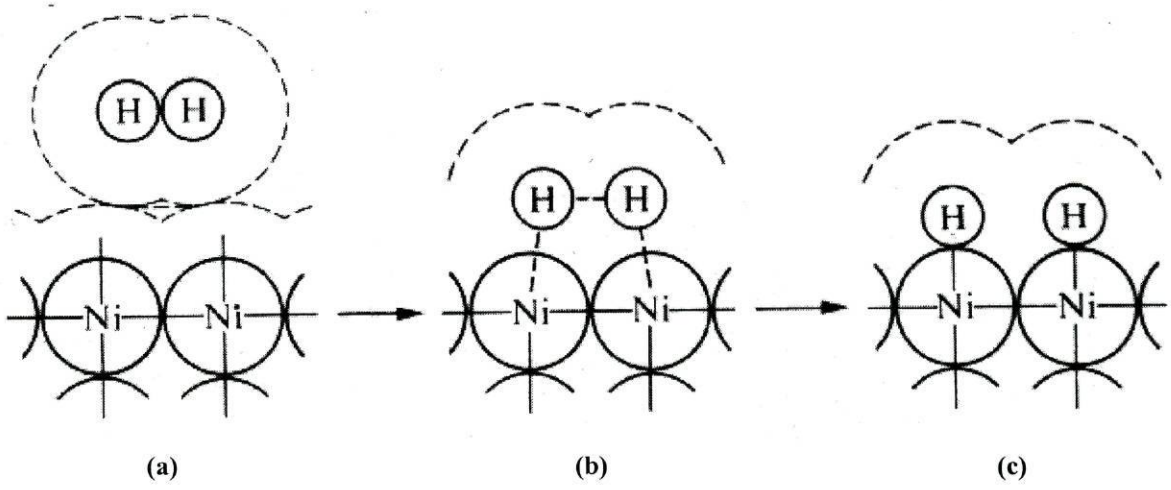


Figura 1. 11. Adsorção química de uma molécula de hidrogénio numa superfície de níquel. (a)- Molécula de hidrogénio adsorvida fisicamente; (b)- Estado de transição; (c)- átomos de hidrogénio adsorvidos quimicamente. Adaptado de [1].

1.4.2 Mecanismo

A catálise heterogénea lida com reacções que tomam lugar na interface entre um gás e um sólido ou entre um líquido e um sólido.

As reacções de catálise heterogénea para a transformação das espécies gasosas A e B em C podem ocorrer segundo dois mecanismos. A reacção pode ocorrer com os reagentes A e B adsorvidos na superfície ou então entre um dos reagentes na fase gasosa que colide com a outra espécie que se encontra adsorvida na superfície. É esta a distinção entre o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood ($A_{(ads)} + B_{(ads)}$) e o mecanismo de Eley-Rideal ($A_{(ads)} + B_{(g)}$ ou $A_{(g)} + B_{(ads)}$).

Na figura 1.12 encontram-se representados esquematicamente os mecanismos de Langmuir-Hinshelwood (fig. 1.12a) e de Eley-Rideal (fig. 1.12b) para a reacção de oxidação do monóxido de carbono em Pt (111).

Os dois esquemas de reacção alternativos podem ser descritos por:

Langmuir-Hinshelwood	Eley-Rideal
$CO_{(g)} \rightarrow CO_{(ads)}$	$O_{2\,(g)} \rightarrow 2O_{(ads)}$
$O_{2\,(g)} \rightarrow 2O_{(ads)}$	$O_{(ads)} + CO_{(g)} \rightarrow CO_{2\,(g)}$
$CO_{(ads)} + O_{(ads)} \rightarrow CO_{2\,(g)}$	

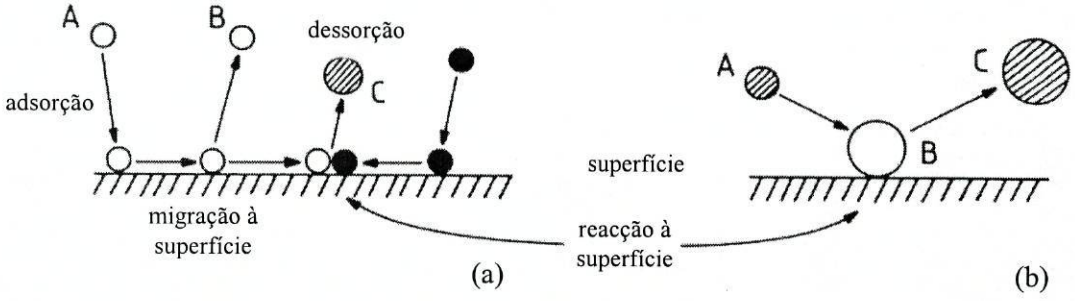


Figura 1. 12. Mecanismos possíveis para as reacções de catálise heterogénea numa superfície. (a)- mecanismo de Langmuir-Hinshelwood; (b)- mecanismo de Eley-Rideal. Adaptado de [2].

1.5 Reacções envolvendo o metanol

As reacções envolvendo álcoois são 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 na ciência das superfícies [12-14].

O metanol é produzido em grande escala pela indústria química pois serve como intermediário para a obtenção de muitos produtos. Na figura 1.13 encontra-se um esquema com as principais reacções industriais envolvendo o metanol catalisadas quer por superfícies metálicas quer por zeólitos.

Sendo o grupo OH a parte mais reactiva de um álcool, o metanol serve 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.

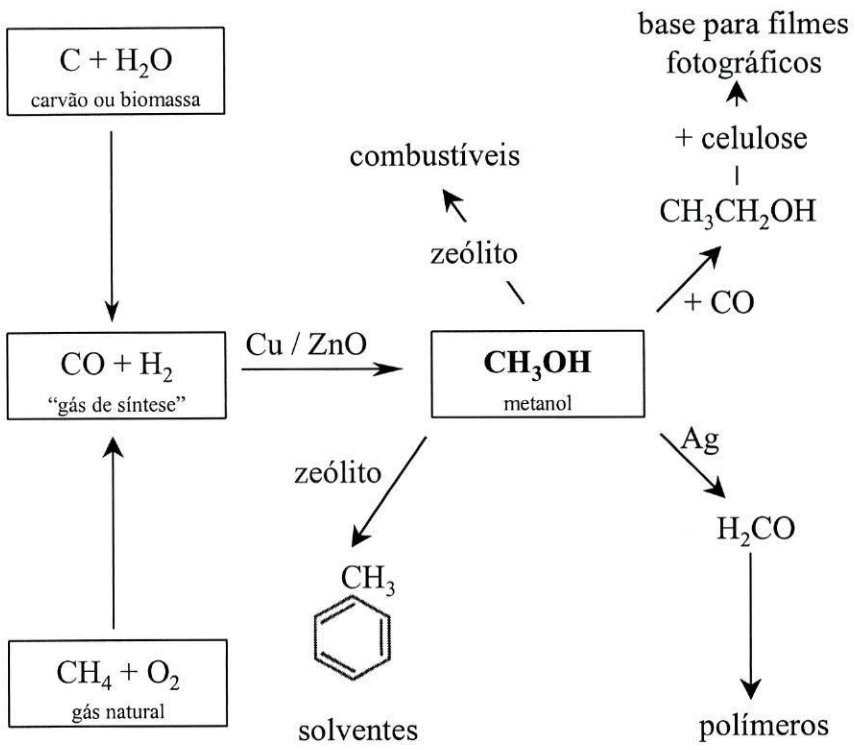


Figura 1. 13. Diversidade de produtos obtidos através do metanol.

A adsorção do metanol sobre superfícies metálicas tem sido largamente estudada desde os finais da década de 70 [15-19]. Na maioria das superfícies metálicas [16-35], a

ligação O-H do metanol quebra-se facilmente a temperaturas inferiores a 300 K conduzindo à formação do radical metoxilo (anião metóxido adsorvido). Para superfícies mais activas de metais de transição tais como as de paládio, níquel, molibdénio, tungsténio, titânio, ruténio, ródio e ferro, esta ruptura dá-se espontaneamente.

Na superfície de cobre ocorre também a ruptura da ligação O-H do metanol, mas numa extensão muito baixa. As moléculas de metanol são adsorvidas muito fracamente (a 140 K) e com a elevação da temperatura (210 K [20]) dessorvem da superfície sem haver qualquer reacção. Mas, apesar de não ocorrer qualquer reacção, existe na realidade uma taxa de rompimento da ligação O-H superior à que é possível observar pela quantidade de produtos formados. Tudo se deve à relação entre a estabilidade do radical metoxilo e a tendência para a formação e dessorção de hidrogénio molecular da superfície. De facto, formam-se nas superfícies de cobre grandes quantidades do radical metoxilo (273 K) mas, com o aumento da temperatura, este combina-se com o hidrogénio atómico que permanece na superfície formando-se novamente o álcool como se mostra no seguinte esquema reaccional [13]:

$$CH_3OH_{(g)} \rightarrow CH_3OH_{(ads)} \quad 1.1$$

$$CH_3OH_{(ads)} \rightarrow CH_3OH_{(g)} \quad 1.2$$

$$CH_3OH_{(ads)} \rightarrow CH_3O_{(ads)} + H_{(ads)} \quad 1.3$$

$$CH_3O_{(ads)} + H_{(ads)} \rightarrow CH_3OH_{(g)} \quad 1.4$$

A baixa velocidade de recombinação dos átomos de hidrogénio em cobre e a grande estabilidade do radical metoxilo possibilitam a eliminação do metanol em vez da decomposição do metoxilo noutros produtos. Se a taxa de cobertura de átomos de oxigénio presentes na superfície for próxima de 0,25 (monocamada), a reactividade química muda completamente devido à remoção do protão do metanol por parte do oxigénio para formar água. Esta é eliminada abaixo dos 250 K, deixando apenas os grupos metoxilo na superfície impossibilitando assim a formação do respectivo álcool [36].

$$CH_3OH_{(g)} + O_{(ads)} \rightarrow CH_3O_{(ads)} + OH_{(ads)} \quad 1.5$$

$$CH_3OH_{(ads)} + OH_{(ads)} \rightarrow CH_3O_{(ads)} + H_2O_{(g)} \quad 1.6$$

Assim torna-se possível a decomposição do radical adsorvido. Para temperaturas próximas

dos 375 K a decomposição do radical leva à dessorção de grandes quantidades de H_2CO e H_2 [36].

$$CH_3O_{(ads)} \rightarrow H_2CO_{(ads)} + H_{(ads)} \quad 1.7$$

$$H_2CO_{(ads)} \rightarrow H_2CO_{(g)} \quad 1.8$$

$$2\,H_{(ads)} \rightarrow H_{2\,(g)} \quad 1.9$$

A presença de oxigénio atómico nas superfícies de paládio e platina promovem também a produção do radical na superfície. No caso da prata e do ouro, onde não é observada qualquer reacção do álcool na superfície limpa destes metais, a oxidação do metanol é possível através do uso do oxigénio atómico. Até este ponto a reacção de oxidação do metanol catalisada por superfícies metálicas é bastante clara. Numa primeira fase ocorre a adsorção do metanol e após a ruptura da ligação O-H forma-se o radical metoxilo.

A reactividade do radical metoxilo adsorvido e a natureza dos produtos formados por aumento da temperatura dependem quer da superfície metálica quer da presença de espécies co-adsorvidas [12,13]. Assim, e para superfícies limpas de metais de transição, os produtos formados dependem da reactividade inerente do metal para activar as ligações C-H ou a ligação C-O. Os metais nobres (cobre, prata e ouro), por serem relativamente inertes, induzem a desidrogenação parcial do metoxilo a formaldeído e também ao aparecimento de outros produtos como o formato de metilo. Os metais mais reactivos como o níquel, a platina, o paládio, o ruténio e o ródio [17-28] quebram o metoxilo em CO e H_2. Nos metais de transição com poucos electrões *d* (ferro e molibdénio) [29-32] forma-se CO e H_2 mas também algum metano, o que indica que também se rompem ligações C-O. A presença de outras espécies co-adsorvidas com o metoxilo na superfície afectam os produtos de reacção formados [19].

Como já foi referido, o radical metoxilo é uma espécie bastante estável quando adsorvida numa superfície. Assim, é permitida a sua caracterização por numerosas técnicas experimentais evidenciadas na tabela 1.1 tais como STM, LEED, HREELS, XPD, etc. 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. Até este ponto não parece haver quaisquer dúvidas. Existem resultados não concordantes quanto à forma como se encontra o eixo C-O e quanto ao sítio

de adsorção. Foram propostas, através de estudos experimentais, estruturas com o eixo C-O afastado da normal à superfície (figura 1.14.a) para a adsorção em Ni (111) [17,37], Ni (110) [38], Pd (110) [39], Fe (100) [40], Cu (110) [41-44], Cu (100) [45,46] e Ag (110) [47] e com o eixo C-O perpendicular à superfície (figura 1.14.b) para a adsorção em Ni (111) [48], Cu (111) [49-53], Cu (110) [54], Cu (100) [18,55], Mo (110) [56], Ru(001) [28] e Ag (111) [35].

Resultados teóricos para adsorção de CH_3O em Ni (111), Cu (111) e Cu (100) [50,57-60] mostram que a adsorção é energeticamente mais favorável quando o eixo C-O se encontra perpendicular ou muito pouco inclinado em relação à perpendicular à superfície. O sítio de adsorção preferido parece também variar de superfície para superfície. Contudo, na maioria das superfícies estudadas, a adsorção é mais favorável em cavidades.

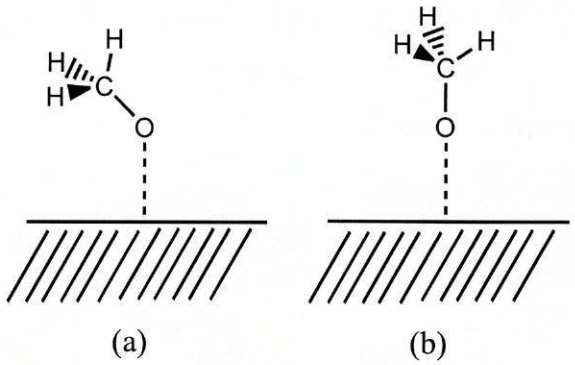


Figura 1. 14. Estruturas propostas para a adsorção do radical metoxilo em superfícies metálicas. (a)- com o eixo C-O inclinado em relação à superfície; (b) com o eixo C- normal à superfície.

Todavia, na química desta espécie quando adsorvida em algumas superfícies metálicas permanecem por esclarecer os mecanismos que conduzem à formação de produtos como o monóxido de carbono, o formato de metilo, o formaldeído, entre outros. Essas dificuldades são reflectidas, por exemplo, no caso da influência do oxigénio atómico na reacção 1.7 tal como acontece nas reacções 1.5 e 1.6. Foi proposto que um átomo de hidrogénio passa para a superfície, obtendo-se assim o H_2CO [36]. Existem dúvidas se o oxigénio atómico não participará neste passo como receptor do átomo de hidrogénio. Estas dúvidas surgem da destabilização provocada pela inclinação do eixo C-O do radical em relação à normal à superfície quando se dá o salto do átomo de hidrogénio para o metal. Também existem dificuldades na compreensão das razões que levam a que em certos casos se verifique que o produto de reacção presente em maior quantidade seja o formaldeído enquanto que em outros se observa que é o formato. O mecanismo de reacção para a produção do formato na superfície de cobre pode ser representado da seguinte forma [36]:

$$H_2CO_{(ads)} + O_{(ads)} \rightarrow H_2CO_{2\,(ads)} \quad 1.10$$

$$H_2CO_{2\,(ads)} \rightarrow HCO_{2\,(ads)} + H_{(ads)} \quad 1.11$$

O passo de reacção de obtenção do formato a partir do formaldeído ocorre via o intermediário dioximetileno. Esta proposta surgiu de modo a explicar a observação de uma banda que aparece nos espectros de XPS. Devido à instabilidade do dioximetileno adsorvido, um estudo semelhante aos efectuados com o radical metoxilo é impossível.

Pode ocorrer também reacção entre o formaldeído e o radical metoxilo formando-se o formato de metilo [35]:

$$H_2CO_{(ads)} + CH_3O \rightarrow H_2COOCH_{3\,(ads)} \rightarrow HCOOCH_{3\,(ads)} + H_{(ads)} \quad 1.12$$

O formato adsorvido na superfície decompõe-se em dióxido de carbono e hidrogénio atómico adsorvido na superfície [61]:

$$HCO_{2\,(ads)} \rightarrow CO_{2\,(ads)} + H_{(ads)} \quad 1.13$$

O hidrogénio atómico produzido nas reacções 1.11, 1.12 e 1.13 é depois dessorvido da superfície segundo o esquema reaccional mostrado pela equação 1.9.

Referências

[1]- G. C. Bond, Heterogeneous Catalysis – Principles and Applications, 2nd ed., Oxford University Press, New York, 1987.

[2]- J. M. Thomas, W. J. Thomas, Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1997.

[3]- J. Berzelius, Jahres-Bericht uber Fortschritte der Physichen Wissenschaften, Volume 15, Tubingen, 1836.

[4]- H. Heinmann, A Brief History of Industrial Catalysis in: Catalysis Science and Technology, vol. 1, Springer-Verlag, New York, 1981.

[5]- E. B. Maxted, H. C. Evans, J. Chem. Soc. 603 (1937) 1004.

[6]- A. Zangwill, Physics at Surfaces, Cambridge University Press, Cambridge, 1989.

[7]- H. Wise, J. Oudar, Material Concepts in Surface Reactivity and Catalysis, Academic Press, Inc., San Diego, 1990.

[8]- J. L. Figueiredo, F. R. Ribeiro, Catálise Heterogénea, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1989.

[9]- G. A. Somorjai, Introduction to Surface Chemistry and Catalysis, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1994.

[10]- R. A. van Santen, Theoretical Heterogeneous Catalysis, Utopia Press, Singapore, 1991.

[11]- C. M. Friend, Scientific American, April (1993) 42.

[12]- C. M. Friend, X. Xu, Annu. Rev. Phys. Chem. 42 (1991) 251.

[13]- N. D. S. Canning, R. J. Madix, J. Phys. Chem. 88 (1984) 2437.

[14]- M. A. Barteau, R. J. Madix, in The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis; Ed. D. A. King, D. P. Woodruff, Elsevier, Amsterdam, 1982

[15]- M. Bowker, R. J. Madix, Surf. Sci. 95 (1980) 190.

[16]- I. E. Wachs, R. J. Madix, Surf. Sci. 76 (1978) 531.

[17]- J. E. Demuth, H. Ibach, Chem. Phys. Lett. 60 (1979) 395.

[18]- B. A. Sexton, Surf. Sci. 88 (1979) 299.

[19]- I. E. Wachs, R. J. Madix, J. Catal. 53 (1980) 208.

[20]- J. N. Russell, S. M. Gates, J. T. Yates, Surf. Sci. 163 (1985) 516.

[21]- S. R. Bare, J. A. Stroscio, W. Ho, Surf. Sci. 150 (1985) 399.

[22]- B. A. Sexton, Surf. Sci. 102 (1981) 271.

[23]- G. A. Attard, K. Chibane, H. D. Ebert, R. Parsons, Surf. Sci. 224 (1989) 311.

[24]- K. Christamann, J. E. Demuth, J. Chem. Phys. 76 (1982) 6318.

[25]- J. A. Gates, L. L. Kesmodel, J. Catal. 83 (1983) 437.

[26]- F. Solymosi, A. Berko, T. I. Tarnoczi, Surf. Sci. 141 (1984) 533.

[27]- J. E. Parmeter, X. D. Jiang, D. W. Goodman, Surf. Sci. 240 (1990) 85.

[28]- J. Hrbek, R. A. de Paola, F. M. Hoffmann, J. Chem. Phys. 81 (1984) 2818.

[29]- P. H. McBreen, W. Erley, H. ibach, Surf. Sci. 133 (1983) L469.

[30]- J. P. Lu, M. Albert, S. L. Bernasek, Catal. Lett. 6 (1990) 245.

[31]- E. I. Ko, R. J. Madix, Surf. Sci. 112 (1981) 373.

[32]- J. G. Serafin, C. M. Friend, J. Am. Chem. Soc. 111 81989) 8967.

[33]- T. E. Felter, W. H. Weinberg, G. Y. Lastushkina, P. A. Zhdan, G. K. Boreskov, J. Hrbek, J. Appl. Surf. Sci. 16 (1983) 351.

[34]- D. A. Outka, R. J. Madix, J. Am. Chem. Soc. 109 (1987) 1708.

[35]- W. S. Sim, P. Gardner, D. A. King, J. Phys. Chem. 99 (1995) 16002.

[36]- A. H. Jones, S. Poulston, R. A. Bennett, M. Bowker, Surf. Sci. 380 (1997) 31.

[37]- R. Zenobi, J. Xu, J. T. Yates, B. N. J. Persson, A. I. Volotkin, Chem. Phys. Lett. 208 (1993) 414.

[38]- H. E. Dastoor, P. Gardner, D. A. King, Chem. Phys. Lett. 209 (1994) 493.

[39]- A. K. Bhattacharya, M. A. Chesters, M. E. Pemble, N. Sheppard, Surf. Sci. Lett. 206 (1988) 845.

[40]- M. R. Albert, J. –P. Lu, S. L. Bernasek, D. J. Dwyer, Surf. Sci. 221 (1989) 197.

[41]- E. Holub-Krappe, K. C. Prince, K. Horn, D. P. Woodruff, Surf. Sci. 173 (1986) 176.

[42]- P. Hofmann, D. Menzel, Surf. Sci. 191 (1987) 353.

[43]- B. A. Sexton, A. E. Hughes, N. R. Avery, Surf. Sci. 155 (1985) 366

[44]- M. Bader, A. Puschmann, J. Haase, Phys. Rev. B 33 (1986) 7336.

[45]- R. Ryberg, Phys. Rev. B 31 (1985) 2545.

[46]- D. A. Outka, R. J. Madix, J. Stohr, Surf. Sci. 164 (1985) 235.

[47]- Q. Daí, A. J. Gellman, Surf. Sci. 257 (1991) 103.

[48]- O. Schaff, G. Hess, V. Fritzsche, V. Fernandez, K. M. Schindler, A. Theobald, P. Hofmann, A. M. Bradshaw, R. Davis, D. P. Woodruff, Surf. Sci. 331-333 (1995) 201.

[49]- M. A. Chesters, E. M. McCash, Spectrochim. Acta A 43 (1987) 1625.

[50]- M. Witko, K. Hermann, D. Ricken, W. Stenzel, H. Conrad, A. M. Bradshaw, Chem. Phys. 177 (1993) 363.

[51]- D. E. Ricken, J. Somers, A. W. Robinson, A. M. Bradshaw, Faraday Discuss. Chem. Soc. (1990) 291.

[52]- Ph. Hofmann, K. –M. Schindler, S. Bao, V. Fritzsche, D. E. Ricken, A. M. Bradshaw,

D. P. Woodruff, Surf. Sci. 304 (1994) 74.

[53]- A. V. de Carvalho, M. C. Asensio, D. P. Woodruff, Surf. Sci. 273 (1992) 381.

[54]- A. Wander, B. W. Holland, Surf. Sci. Lett. 203 (1988) 637.

[55]- Th. Lindner, J. Somers, A. M. Bradshaw, A. L. D. Kilcoyne, D. P. Woodruff, Surf. Sci. 203 (1988) 333.

[56]- P. Uvdal, M. K. Weldon, C. M. Friend, Phys. Rev. B 50 (1994) 12258.

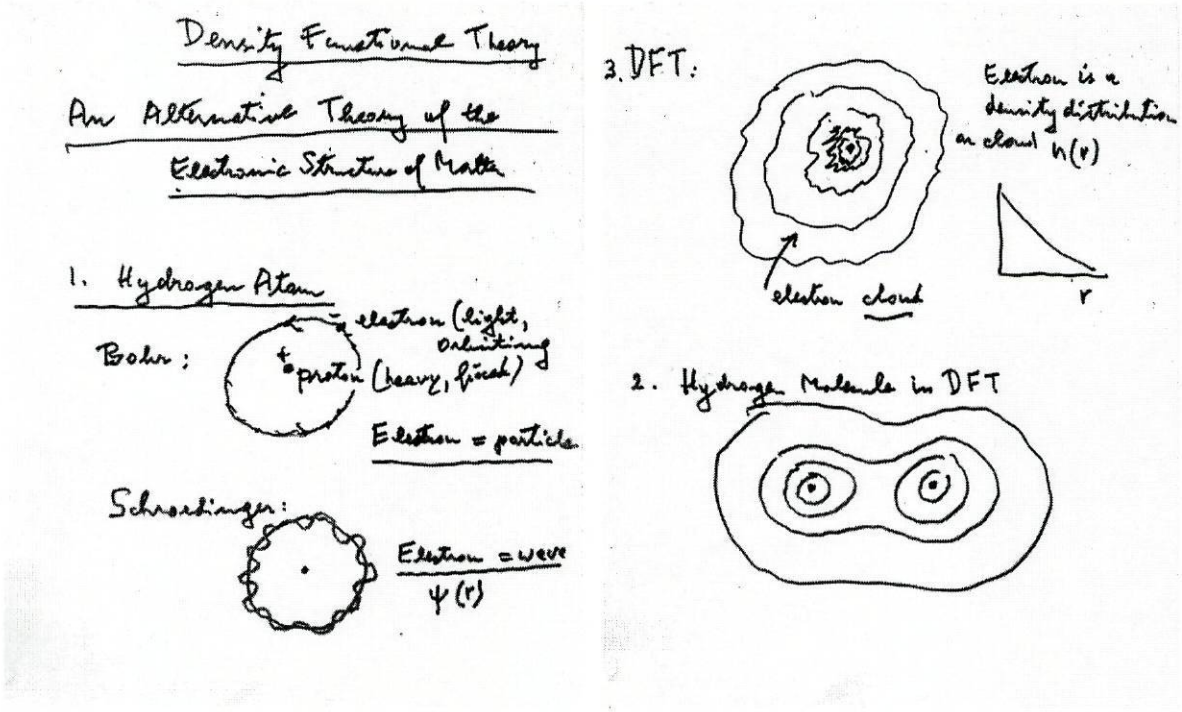
[57]- H. Yang, J. L. Whitten, C. M. Friend, Surf. Sci. 313 (1994) 295.

[58]- J. A. Rodriguez, Surf. Sci. 273 (1992) 385.

[59]- K. Hermann, C. Meyer, Surf. Sci. 277 (1992) 377.

[60]- M. Witko, K. Hermann, J. Chem. Phys. 101 (1994) 10173.

[61]- S. Poulston, A. Jones, R. A. Bennett, M. Bowker, Surf. Sci. 377-379 (1997) 66.



Acetatos usados pelo Professor Walter Kohn (prémio Nobel da Química, 1998) para explicar a teoria dos funcionais de densidade.

CAPÍTULO 2

2 METODOLOGIA TEÓRICA

2.1 Introdução

A descrição de sistemas contendo muitas partículas através de modelos teóricos tem sido um dos grandes objectivos deste século. 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 monoelectrónica). A maioria dos casos nos quais os químicos e os 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 primeiras e mais usadas aproximações para tratar sistemas polielectrónicos foi a proposta por Hartree em 1928 [1] que trata a função de onda polielectrónica por um produto de funções para cada partícula:

$$\Psi(\mathrm{r}_1, \mathrm{r}_2, \cdots) = \psi_1(\mathrm{r}_1) \cdots \psi_N(\mathrm{r}_N) \qquad 2.1$$

onde cada uma das funções $\psi_i(\mathrm{r}_i)$ satisfaz uma equação de Schrödinger monoelectrónica da forma:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{nuc} + \Phi_i \right] \psi_i(\mathrm{r}) = \epsilon_i \, \psi_i(\mathrm{r}) \qquad 2.2$$

em que V_{nuc} é o potencial devido ao núcleo e Φ_i é o potencial de Coulomb. Fock (1930) [2] substituiu o produto das funções de onda por uma função mono determinante dando assim origem à aproximação de Hartree-Fock. Esta aproximação leva à adição de um termo de permuta não local à equação de Schrödinger que não altera em nada a descrição da função de onda em termos de orbitais com números particulares de spin e de ocupação. O erro causado na energia de Hartree-Fock é a chamada energia de correlação, $E_{corr} = E_0 - E_{HF}$. E_0 é a energia exacta do sistema enquanto que E_{HF} é a energia de Hartree-Fock obtida através da minimização do valor esperado do Hamiltoniano.

Uma outra abordagem é a denominada Teoria dos Funcionais de Densidade (DFT) e cujos princípios básicos se devem a Thomas, Fermi, e Dirac [3]. Thomas [4] e Fermi [5] propuseram um esquema baseado na densidade electrónica de um sistema, $n(\mathrm{r})$, onde era assumido que o movimento dos electrões não estava correlacionado e que a energia cinética de um sistema polielectrónico podia ser descrita por uma aproximação local. A base desta aproximação deve-se aos resultados para electrões livres onde a energia cinética é descrita por $[n(\mathrm{r})]^{5/3}$.

A equação de Thomas-Fermi para um átomo tem a seguinte forma:

$$E_{TF}[n(r)] = C_F \int n^{5/3}(\mathrm{r})d\mathrm{r} - Z\int \frac{n(\mathrm{r})}{\mathrm{r}}d\mathrm{r} + \frac{1}{2}\int\int \frac{n(\mathrm{r}_1)n(\mathrm{r}_2)}{|\mathrm{r}_1 - \mathrm{r}_2|}d\mathrm{r}_1 d\mathrm{r}_2 \qquad 2.3$$

com $C_F = \frac{3}{10}\left(3\pi^2\right)^{2/3}$. O primeiro termo na equação 2.3 refere-se à energia cinética (aproximada) e o segundo à energia de atracção núcleo-electrão. O último termo refere-se à energia de Coulomb do sistema e é usado para aproximar a energia de repulsão electrão-electrão. A densidade do sistema em termos de função de onda é dada por:

$$n(\mathrm{r}) = N\int d\mathrm{r}_2 \cdots \int d\mathrm{r}_N \Psi^*(\mathrm{r},\mathrm{r}_2,\cdots,\mathrm{r}_N)\Psi(\mathrm{r},\mathrm{r}_2,\cdots,\mathrm{r}_N) \qquad 2.4$$

É assumido que para o estado fundamental de um átomo, a densidade electrónica que minimiza o funcional $E_{TF}[n(\mathrm{r})]$ deve conservar o número de partículas,

$$N = N[n(\mathrm{r})] = \int n(\mathrm{r})d\mathrm{r} \qquad 2.5$$

Esta aproximação só teve tido 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. Assim, este método originava resultados piores que os obtidos com outros métodos já existentes. 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 a equação 2.4 descreve a função de onda Ψ de um modo mais simples.

Em 1930, Dirac [6] propôs a inclusão dos efeitos de permuta através da adição de um termo, $C_D \int n^{4/3}(\mathrm{r})d\mathrm{r}$ com $C_D = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}$, derivado da densidade de energia de permuta para um sistema homogéneo. Este novo modelo denominou-se de Thomas-Fermi-Dirac. Já na década de 50, Slater sugeriu a adição aos termos de Hartree-Fock $H\psi_i(\mathrm{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathrm{r})$ de um potencial aproximado de permuta-correlação proporcional a $n^{1/3}$ e mais tarde Gáspár [7] adoptou a aproximação de Dirac para a energia de permuta e usando o princípio variacional derivou um novo potencial de troca. Para o catião Cu^+, as soluções das equações resultantes deste novo potencial reproduziam bastante bem as funções próprias e os valores próprios de Hartree-Fock. 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 Xα. O método de Hartree-Fock-Slater foi um dos primeiros esquemas, baseados 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 Xα, usam a noção de que um sistema electrónico pode ser expresso em termos da sua densidade. A prova formal apareceu com Hohenberg e Kohn em 1964 [8] quando estes mostraram que a energia do estado fundamental de um sistema electrónico pode ser unicamente definida pela sua densidade. O funcional(*) exacto que descreve a dependência exclusiva da energia com a densidade permanece no entanto desconhecida. O trabalho de Walter Kohn e seus colaboradores encontra-se explicado com mais detalhe no próximo capítulo.

(*) Matematicamente, uma função $f(x)$ associa um número a uma variável x. Por exemplo, uma função $f(x) = x + 1$ associa o valor 3 ao valor 2 da variável x. Um funcional $\mathrm{F}[f]$ associa um número a cada função *f*. Por exemplo, o funcional $\mathrm{F}[f] = \int_{-\infty}^{+\infty} f^2(x)dx$ associa um número calculado por integração desde $-\infty$ até $+\infty$ de $f^2(x)$ com cada função quadraticamente integrável $f(x)$. Resumindo, um funcional é uma função dependente de uma outra função.

2.2 Teoria dos funcionais de densidade

2.2.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn e Kohn-Sham

O grande passo na afirmação da teoria dos funcionais de densidade foi dado após a publicação em 1964 dos teoremas de Hohenberg e Kohn [8] e em 1965 das equações de Kohn and Sham [9]. O ponto fulcral e rigoroso é dado pelo simples lema de Hohenberg e Kohn onde é referido que dois sistemas com N electrões, e com dois diferentes potenciais externos, não podem ter a mesma densidade electrónica do estado fundamental. Os potenciais que difiram por apenas uma constante não são considerados diferentes. Como corolário do teorema anterior, podemos dizer que a densidade electrónica determina unicamente o potencial externo e, deste modo, o Hamiltoniano, e por conseguinte e em princípio, todas as propriedades do sistema determinadas pelo Hamiltoniano. Pode-se obter deste modo a função de onda para o estado fundamental de um sistema com N partículas, $\Psi(\mathrm{r}_1,\cdots,\mathrm{r}_N)$, a polarizabilidade eléctrica, as n energias de excitação (diferenças de energia entre as orbitais de Kohn-Sham), as constantes de força vibracionais, a superfície de energia potencial para reacções químicas, etc. Uma interpretação mais física deste teorema é a seguinte [3]; para uma molécula livre de campos externos, o potencial externo molecular, para os electrões, é o potencial electrostático nuclear. O conhecimento das posições nucleares, ou seja, o potencial externo, e o número de electrões fixa obviamente o Hamiltoniano e por isso fixa também por completo a estrutura electrónica molecular. Por conseguinte, na linguagem da teoria dos funcionais de densidade, a estrutura electrónica molecular e as propriedades do sistema são funcionais do potencial externo e do número de electrões. A densidade electrónica do estado fundamental possibilita a obtenção do número de electrões e, pelo teorema de Hohenberg e Kohn, o potencial externo. Então, a estrutura electrónica molecular do estado fundamental e as propriedades são funcionais da densidade electrónica do estado fundamental. O mesmo raciocínio pode ser aplicado para estados excitados pois tanto as propriedades como a estrutura electrónica podem ser retiradas do Hamiltoniano mas deve-se ter em atenção se os funcionais dos estados excitados são os mesmos do estado fundamental.

O segundo teorema de Hohenberg e Kohn diz que a energia do estado fundamental pode ser expressa como um princípio variacional com respeito à densidade. O mínimo

ocorrerá exactamente para a densidade do estado fundamental. Existe então um funcional da densidade $E_{v_{ext}(\mathrm{r})}[n(\mathrm{r})]$ para a energia total:

$$E_{v_{ext}(\mathrm{r})}[n(\mathrm{r})] \equiv \int v_{ext}(\mathrm{r}) n(\mathrm{r}) d\mathrm{r} + F[n(\mathrm{r})] \qquad 2.6$$

onde $v_{ext}(\mathrm{r})$ é o potencial externo mono-electrónico originado pelo núcleo com carga Z_A, definido como $-\sum_{A=1}^{N_A} \frac{Z_A}{|\mathrm{r} - R_A|}$, e

$$F[n(\mathrm{r})] \equiv (\Psi[n(\mathrm{r})], (T+U)\Psi[n(\mathrm{r})]) \qquad 2.7$$

Na equação 2.7, T e U são os operadores quânticos para a energia cinética dos N electrões e para a energia de repulsão de Coulomb (interacção electrão-electrão), respectivamente.

$$T \equiv -\frac{1}{2}\sum_{j=1}^{N} \nabla_j^2 \; ; \; U \equiv \frac{1}{2}\sum_{i \neq j}^{N} \frac{1}{|\mathrm{r}_i - \mathrm{r}_j|} \qquad 2.8$$

O funcional $E_{v(\mathrm{r})}[n(\mathrm{r})]$ é um funcional de $n(\mathrm{r})$ já que Ψ também o é. O mínimo deste funcional é a energia do estado fundamental E_0,

$$E_{v(r)}[n(\mathrm{r})] \geq E_{v(r)}[n_0(\mathrm{r})] \equiv E_0 \qquad 2.9$$

e ocorre para a densidade electrónica do estado fundamental n_0. A igualdade só se verifica quando $n(\mathrm{r}) = n_0(\mathrm{r})$.

Se se efectuarem algumas simplificações para o funcional $F[n(\mathrm{r})]$, obteremos as equações da teoria de Thomas-Fermi. Contudo, se seguirmos o procedimento de Kohn-Sham [8], obteremos uma nova aproximação com um interesse mais alargado para a maioria das aplicações. Podemos extrair $F[n(\mathrm{r})]$ escrevendo,

$$F[n(\mathrm{r})] = T_s[n(\mathrm{r})] + \frac{1}{2}\int \frac{n(\mathrm{r})n(\mathrm{r}')}{|\mathrm{r} - \mathrm{r}'|} d\mathrm{r} d\mathrm{r}' + E_{xc}[n(\mathrm{r})] \qquad 2.10$$

onde $T_s[n(\mathrm{r})] = \sum_{j=1}^{N} \left\langle \varphi_j \left| -\frac{1}{2}\nabla^2 \right| \varphi_j \right\rangle$ é a energia cinética de um sistema cujos electrões não interagem entre si com a mesma densidade $n(\mathrm{r})$ que o sistema real em estudo onde os electrões interagem entre si. O segundo termo em 2.10 refere-se à expressão clássica para a energia de repulsão interelectrónica. E_{xc} é a chamada energia de permuta e de correlação para um sistema com densidade $n(\mathrm{r})$ cujos electrões interagem entre si sendo esta quantidade definida pela equação 2.10. Se ignorarmos o termo de permuta e correlação, o conteúdo físico desta teoria é idêntico ao da de Hartree. O facto de na definição de $T_s[n(\mathrm{r})]$ supormos que os electrões não interagem entre si, não introduz nenhum erro pois o termo E_{xc} inclui também a diferença energética entre $T_s[n(\mathrm{r})]$ e a verdadeira energia cinética electrónica do sistema. Podem ser derivadas um novo conjunto de equações, denominadas de equações de Kohn-Sham, que diferem das de Hartree pela inclusão do potencial de permuta e de correlação $v_{xc}(\mathrm{r})$:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ext}(\mathrm{r}) + \int \frac{n(\mathrm{r}')}{|\mathrm{r} - \mathrm{r}'|} d\mathrm{r}' + v_{xc}(\mathrm{r}) - \in_j \right) \varphi_j(\mathrm{r}) = \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_s(\mathrm{r}) - \in_j \right) \varphi_j(\mathrm{r}) = 0 \qquad 2.11.\mathrm{a}$$

$$n(\mathrm{r}) = \sum_{j=1}^{N} |\phi_j(r)|^2 = \sum_{j=1}^{N} \phi_j^*(\mathrm{r}) \phi_j(\mathrm{r}) \qquad 2.11.\mathrm{b}$$

$$v_{xc}(\mathrm{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n(\mathrm{r})]}{\delta n(\mathrm{r})} \qquad 2.11.\mathrm{c}$$

Por definição o determinante de Kohn-Sham é o estado fundamental do modelo não interactuante da equação de Schrödinger com a forma:

$$[T + v_s]\Phi_s = E_s \Phi_s \qquad 2.12$$

onde T é definido como em 2.8, v_s é a energia potencial total que surge do somatório dos potenciais locais efectivos mono-partícula, $v_s(\mathrm{r})$, e Φ_s é o determinante de Kohn-Sham.

Esta equação de Kohn-Sham N-electrónica não deve ser confundida com a equação 2.11.a, de Kohn-Sham mono-partícula. O valor próprio de Kohn-Sham N-partícula, E_s, é a soma dos valores próprios de Kohn-Sham para as orbitais ocupadas, $\in_j$. As diferenças entre a teoria de Hartree-Fock e a dos funcionais de densidade são evidentes. A equação de Kohn-Sham monopartícula, 2.11.a, denominada frequentemente por e apenas equação de Kohn-Sham, é mais simples que as de Hartree-Fock pois a primeira contém apenas potenciais locais, o que não acontece com o operador não local de permuta de Hartree-Fock. No caso da teoria dos funcionais de densidade, se for conhecido v_s a solução da equação de Kohn-Sham é imediata. Uma outra diferença refere-se ao significado de E_s que é apenas o valor esperado do Hamiltoniano modelo $T + v_s$ com respeito ao determinante de Kohn-Sham. Não é o valor da energia do estado fundamental, E_0, nem o valor esperado para o verdadeiro Hamiltoniano molecular com respeito ao determinante de Kohn-Sham.

Estas equações, 2.11, devem ser calculadas auto-consistentemente como se processa com as equações de Hartree, calculando em cada ciclo v_{xc} com uma aproximação apropriada para $E_{xc}[n(\mathrm{r})]$. Se a quantidade $E_{xc}[n(\mathrm{r})]$ for exacta, em princípio as equações de Kohn-Sham serão exactas. Contudo, ainda hoje não se sabe qual a definição exacta para $E_{xc}[n(\mathrm{r})]$ e apenas existem alguns funcionais aproximados que serão descritos mais pormenorizadamente num sub-capítulo mais adiante.

A energia do estado fundamental é dada por:

$$E_0 = \sum_1^v \in_j - \frac{1}{2}\int \frac{n(\mathrm{r})n(\mathrm{r}')}{|\mathrm{r}-\mathrm{r}'|} d\mathrm{r}d\mathrm{r}' - \int v_{xc}(\mathrm{r})n(\mathrm{r})d\mathrm{r} + E_{xc}[n(\mathrm{r})] \qquad 2.13$$

onde $\in_j$ e n são as variáveis auto-consistentes. As funções próprias e os valores próprios φ_j e $\in_j$ nas equações de Kohn-Sham, 2.11, só têm significado físico para sistemas isolados com $v_{ext}(\infty) = 0$ onde o maior valor próprio, $\in_N$, controla a densidade física total $n(\mathrm{r})$ e neste caso toma o valor do potencial de ionização exacto mas com sinal contrário. $\in_j$ e φ_j têm mais interesse que as energias e as funções de onda de Hartree-Fock pois reflectem também os efeitos da correlação e são consistentes com a densidade física exacta, $n(\mathrm{r})$.

2.2.2 Potenciais efectivos

A tarefa mais importante refere-se ao cálculo das orbitais de Kohn-Sham que requerem o conhecimento do potencial efectivo na equação de Kohn-Sham mono-partícula, 2.11.a. Se pensarmos na aproximação de Hartree-Fock, o Hamiltoniano efectivo para as orbitais de Hartree-Fock requer que a energia molecular seja estacionária com respeito às variações do determinante de Hartree-Fock. Esta condição leva-nos directamente às equações de Hartree-Fock. Evidentemente o formalismo da teoria dos funcionais de densidade é diferente pois v_s tem de reproduzir a densidade electrónica do estado fundamental, uma função espacial tridimensional, via o determinante de Kohn-Sham gerado por v_s. A ideia do procedimento de Kohn-Sham é a variação do funcional $E_{v(r)}[n(\mathrm{r})]$ com a densidade electrónica n no caso em que os termos variem explicitamente e a variação com as orbitais dos determinantes associados no caso em que seja mais conveniente este segundo procedimento.

Para

$$E_{v(r)}[n(\mathrm{r})] = T_s[n(\mathrm{r})] + U[n(\mathrm{r})] + E_x[n(\mathrm{r})] + E_c[n(\mathrm{r})] + \int v_{ext}(\mathrm{r}) n(\mathrm{r}) d\mathrm{r} \qquad 2.14$$

na sua forma exacta, a variação do funcional $E_{v(r)}[n(\mathrm{r})]$ com as orbitais origina o Hamiltoniano efectivo que corresponde à energia e à densidade exactas do estado fundamental. Com a variação segundo a densidade obtêm-se os termos das derivadas dos funcionais em $E_{v(r)}[n(\mathrm{r})]$. Por exemplo para a energia de repulsão de Coulomb, U, obtém-se:

$$\delta U = \int \frac{\delta U[n(\mathrm{r})]}{\delta n(\mathrm{r})} \delta n(\mathrm{r}) d\mathrm{r} = \iint \frac{n(\mathrm{r}')}{|\mathrm{r} - \mathrm{r}'|} \delta n(r) d\mathrm{r} d\mathrm{r}' \qquad 2.15$$

de onde se obtém o potencial de Coulomb clássico $u[n(\mathrm{r})]$ para a densidade $n(\mathrm{r})$ como derivada funcional de $U[n(\mathrm{r})]$:

$$u[n(\mathrm{r})] = \frac{\delta U[n(\mathrm{r})]}{\delta n(\mathrm{r})} = \int \frac{n(\mathrm{r}')}{|\mathrm{r} - \mathrm{r}'|} d\mathrm{r}' \qquad 2.16$$

Procedendo de um modo similar E_x e E_c obtêm-se respectivamente os funcionais de permuta $v_x[n(\mathrm{r})]$ e de correlação $v_c[n(\mathrm{r})]$:

$$v_x[n(\mathrm{r})] = \frac{\delta E_x[n(\mathrm{r})]}{\delta n(\mathrm{r})} \qquad 2.17$$

$$v_c[n(\mathrm{r})] = \frac{\delta E_c[n(\mathrm{r})]}{\delta n(\mathrm{r})} \qquad 2.18$$

O potencial efectivo, v_s, é a soma do potencial externo mais os três potenciais descritos pelas equações 2.16, 2.17 e 2.18 e a equação de Kohn-Sham mono-partícula, 2.11.a, toma a seguinte forma:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ext}(\mathrm{r}) + u[n(\mathrm{r})] + v_x[n(\mathrm{r})] + v_c[n(\mathrm{r})] - \in_j \right] \varphi_j(\mathrm{r}) = 0 \qquad 2.19$$

sendo esta a equação resolvida nos métodos de Kohn-Sham actuais. Relembrando o que foi dito num sub-capítulo anterior, esta equação deve ser resolvida auto-consistentemente tal como as equações de Hartree-Fock pois os potenciais dependem da densidade electrónica, o que equivale a dizer, das orbitais de Kohn-Sham. A correspondente equação de Kohn-Sham para um sistema com N-partículas é:

$$[T + v_{ext} + u + v_x + v_c]\Phi_s = E_s \Phi_s \qquad 2.20$$

Se compararmos esta equação com a equação de Schrödinger para uma molécula no seu estado fundamental Ψ_0 com uma energia do estado fundamental designada por E_0:

$$H\Psi_0 \equiv [T + V_{ee} + v_{ext}]\Psi_0 = E_0 \Psi_0 \qquad 2.21$$

mostra-se que o operador para a energia de interacção electrão-electrão no Hamiltoniano original, V_{ee}, é substituída pela soma de $u[n(\mathrm{r})]$, $v_x[n(\mathrm{r})]$ e $v_c[n(\mathrm{r})]$. Ou seja, os efeitos devidos à densidade $n(\mathrm{r})$ para as interacções dos electrões numa molécula são reproduzidos por correcções *simples* ao potencial externo. Estas correcções são *simples* apenas no sentido de que se trata de potenciais mono-partícula ordinários. Para a maioria dos sistemas, não se conhece o modo como o funcional depende explicitamente da densidade (para $v_x[n(\mathrm{r})]$ e $v_c[n(\mathrm{r})]$) e então torna-se necessário o uso de aproximações para a descrição destes potenciais.

Para o potencial de correlação, a necessidade de uma aproximação não causa surpresa pois não se conhece o modo como a energia de correlação depende explicitamente da densidade. O tratamento preciso e flexível do problema da correlação é ainda hoje um dos maiores pontos de interesse da química quântica moderna. Mesmo os tratamentos mais simples envolvem aproximações das funções de onda bastante complicadas que não possibilitam a obtenção do modo como E_c depende explicitamente da densidade. Sem esta dependência a derivada do funcional não pode ser obtida. As propriedades e as aproximações para o funcional de correlação E_c vão ser discutidas mais adiante num outro sub-capítulo. As aproximações para v_c seguem as derivadas do funcional para qualquer aproximação usada para descrever E_c. Todas as outras contribuições para a energia são conhecidas explicitamente em termos da densidade (U e E_{ext} com $E_{ext} = \int v_{ext}(\mathrm{r})n(\mathrm{r})d\mathrm{r}$) ou podem ser calculadas através das orbitais de Kohn-Sham (T_s e E_x). Mas, o modo como o funcional de permuta depende da densidade não é conhecido excepto para alguns casos onde são tratados sistemas ideais [10]. No entanto, o modo como o funcional de permuta depende das orbitais de Kohn-Sham é conhecido. Contudo, não é suficiente para tornar simples a acessibilidade a v_x pois seria necessário o funcional explícito da derivada das orbitais de Kohn-Sham com respeito à densidade o que não é de todo viável. A forma mais vulgar de tratar este dilema é arranjar uma aproximação para E_x, usualmente com a aproximação para E_c,obtendo-se assim E_{xc}. Com esta estratégia além de se eliminarem alguns erros por cancelamento entre as duas quantidades, tem-se ainda a vantagem de reduzir a complexidade dos integrais (elementos da matriz) que necessitam de ser calculados (daqui surge a explicação para o escalar com N^3 no procedimento normal de Kohn-Sham enquanto que no de Hartree-Fock escala com N^4). Por outro lado, assegura assim o

tratamento variacional da permuta enquanto que se E_x fosse tratado exactamente e v_x aproximadamente, o potencial não seria a derivada exacta do funcional da energia como mostrado na equação 2.17. Iriam surgir problemas para o cálculo de gradientes da energia com respeito às coordenadas nucleares pois o teorema de Hellmann-Feynman deixaria de ser válido.

Pela teoria dos funcionais de densidade, um cálculo para o estado fundamental, após a escolha de uma aproximação para E_x e para E_c, consiste em dois passos:

Em primeiro lugar resolve-se auto-consistentemente a equação de Kohn-Sham de modo a obter as orbitais moleculares e os valores próprios.

Em segundo lugar constrói-se a densidade do estado fundamental de acordo com a equação 2.11.b e calcula-se a energia do estado fundamental de acordo com a equação 2.13.

Podem-se depois calcular outras propriedades como o momento dipolar o qual depende exclusivamente da densidade electrónica.

Os cálculos que usam o método de Kohn-Sham envolvem aproximações que são fontes de erros. Tanto os potenciais de correlação, $E_c[n(\mathrm{r})]$, como os de permuta, $E_x[n(\mathrm{r})]$, são aproximados o que conduz a erros nas orbitais moleculares de Kohn-Sham, φ_j. Estes erros propagam-se à energia do estado fundamental quer através da densidade quer através das próprias orbitais moleculares. Em segundo lugar, $E_c[n(\mathrm{r})]$ está limitada pelo uso de um funcional de densidade aproximado. O truncar dos limites das bases de funções também limitam a exactidão das soluções de Kohn-Sham. Por último, $E_x[n(\mathrm{r})]$ não é calculada directamente a partir da expressão exacta com dependência orbital mas sim através de uma aproximação de $E_x[n(\mathrm{r})]$ cuja derivada, v_x, é usada na equação de Kohn-Sham.

2.2.3 O significado dos valores próprios

Como já foi referido o formalismo dos funcionais de densidade foi construído de modo a serem obtidas propriedades do estado fundamental. Em inúmeras situações, os químicos teóricos estão interessados em obter propriedades de estados excitados do sistema em estudo e torna-se então importante saber até que ponto é que essas propriedades podem ser obtidas segundo o formalismo dos funcionais de densidade.

Na teoria de Hartree-Fock, os valores próprios têm significado e são interpretados

com o recurso ao teorema de Koopmans [11] que traduz o seguinte:

$$\in_j^{HF} = E(n_1,\cdots,n_j,\cdots n_N) - E(n_1,\cdots,n_{j-1},\cdots n_N) \qquad 2.22$$

onde $\in_j^{HF}$ é um valor próprio de Hartree-Fock e $E(n_1,\cdots,n_j,\cdots n_N)$ é a energia total de um sistema com números de ocupação $n_1,\cdots,n_N$. Por palavras, este teorema justifica que os potenciais de ionização (a diferença entre a energia total do estado fundamental e a do estado iónico) podem ser aproximados pelo valor próprio de Hartree-Fock da orbital molecular da qual o electrão foi removido. Analogamente, energias de excitação podem ser aproximadas pelas diferenças dos valores próprios de Hartree-Fock das orbitais em questão. Uma restrição deste teorema é a de que as orbitais permaneçam inalteradas aquando da redução da ocupação n_j e então identifica-se $\in_j^{HF}$ como a energia necessária para remover um electrão da orbital j.

Este teorema não tem no formalismo dos funcionais de densidade um sentido correspondente excepto para a orbital molecular ocupada de mais alta energia. Para E_x e E_c exactos, o valor próprio dessa orbital igual o valor da energia de remoção do electrão ou seja a primeira energia de ionização. Existem estudos numéricos dos valores próprios para potenciais efectivos de Kohn-Sham praticamente exactos que mostram que as diferenças entre os valores próprios de Kohn-Sham são surpreendentemente boas estimativas de energias de excitação [12-15].

Os valores próprios de Kohn-Sham obedecem também ao teorema de Janak-Slater [16,17] que refere que os valores próprios de Kohn-Sham são obtidos como a derivada da energia total com respeito ao número de ocupação correspondente:

$$\in_j (n_1,\cdots,n_N) = \frac{\partial E[n(\mathrm{r})]}{\partial \mathrm{n_j}} \qquad 2.23$$

A diferença na energia total em 2.22 para a remoção ou adição de electrões a uma orbital molecular de Kohn-Sham pode ser escrita como:

$$E(n_1,\cdots,n_j,\cdots n_N) - E(n_1,\cdots,n_{j-1},\cdots n_N) = \int_0^1 \in_j (n_1,\cdots,n_j+n-1,\cdots,n_N) \qquad 2.24$$

Em contraste com a equação 2.22, a equação 2.24 só tem uma justificação formal se os números de ocupação em 2.24 se referirem aos estados fundamentais dos sistemas com P e $P-1$ partículas ($P=\sum n_j$). Esta afirmação equivale a dizer que $\in_j$ refere-se ao mais elevado dos estados próprios do sistema com P-electrões. Perdew e colaboradores [18,19] deduziram a seguinte expressão para a orbital ocupada de mais alta energia:

$$\in_N (n_1,\cdots,n_N=n)=\in_N (n_1,\cdots,n_N=1)\ ,\ 0<n\leq 1 \qquad 2.25$$

e se inserirmos esta equação em 2.24, podemos observar que no formalismo exacto dos funcionais de densidade, o valor próprio mais alto resulta na energia de ionização do sistema, isto é, $\in_{HOMO}=-I$.

2.2.4 Funcionais aproximados

Como foi referido anteriormente, para que a teoria dos funcionais de densidade tenha interesse prático é então necessário arranjar uma boa aproximação para $E_c[n(\mathrm{r})]$. Por outro lado, uma boa aproximação para $E_x[n(\mathrm{r})]$, apesar de não ser essencial, é extremamente importante para que haja consistência entre E_x e v_x (relembrar 2.2.2).

Hoje em dia é enorme a investigação realizada para a construção e estudo dos potenciais v_x e v_c que quando usados na equação de Kohn-Sham produzam densidades correspondentes a funções de onda de qualidade extremamente elevada [20]. Com o elevado números 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 encontram-se 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. Uma outra classificação para os funcionais é agrupá-los em termos do tipo de parametrizações. Se a informação é obtida somente da equação de Schrödinger, os funcionais denominam-se

ab-initio enquanto que os que são parametrizados a partir de uma base de dados (resultados muito precisos de algumas propriedades termoquímicas) são denominados de semi-empíricos.

Os funcionais mais simples são os pertencentes à sub-categoria dos funcionais que usam uma aproximação local. A permuta e a correlação é implementada conjuntamente. A aproximação de densidade local, LDA, tem a forma:

$$E_{xc}^{LDA}[n(\mathrm{r})] = \int \in_{xc} [n(\mathrm{r})] n(\mathrm{r}) d\mathrm{r} \qquad 2.26$$

onde $\in_{xc} [n(\mathrm{r})]$ é a energia de permuta-correlação por partícula de gás uniforme interactuante com densidade n. De uma forma semelhante quando o funcional E_x depende explicitamente da densidade de spin, aproximação de densidade de spin local, LSDA, temos que:

$$E_{xc}^{LSDA}[n(\mathrm{r})] = \int \in_{xc} [n^{\alpha}(\mathrm{r}) n^{\beta}(\mathrm{r})] n(\mathrm{r}) d\mathrm{r} \qquad 2.27$$

onde $n^{\alpha}(\mathrm{r})$ e $n^{\beta}(\mathrm{r})$ são as densidades de spin ↑ e spin ↓ definidas analogamente pela equação 2.11.b excepto que o somatório é restrito à direcção apropriada para o spin. $\in_{xc} [n^{\alpha}(\mathrm{r}) n^{\beta}(\mathrm{r})]$ é a energia de permuta-correlação por electrão de um gás uniforme e o integral na equação 2.27 soma contribuições de regiões onde há variação de densidade tendo em conta o spin. Neste caso a permuta e a correlação em cada ponto são avaliadas em termos das densidades de spin encontradas para cada ponto. A função $\in_{xc}$ é conhecida na forma numérica através de cálculos de Monte Carlo realizados por Ceperley e Alder [21] muito precisos ($\approx$ 0,1%) e ajustada por vários autores de modo a obter funções analíticas que se possam tratar. Entre estes trabalhos destacam-se os de Vosko, Wilk e Nusair [22] e os de Perdew e Wang [23] por se tratarem das parametrizações mais usadas e por isso que mais frequentemente se encontram na literatura química. Foi observado que as orbitais de Kohn-Sham na aproximação da densidade local são usualmente muito próximas das orbitais de Hartree-Fock.

Apesar das pequenas diferenças entre as duas parametrizações, os resultados são bastante próximos na globalidade dos testes realizados.

No que diz respeito a energias de atomização e outros dados termoquímicos, estes

funcionais dão maus resultados devido a problemas no tratamento das diferentes densidades electrónicas numa molécula e nos átomos que a compõem. Nos átomos essa densidade electrónica é mais compacta e por isso observa-se uma diferença artificial muito grande entre a energia total molecular e a soma das energias totais atómicas. Por exemplo, na molécula de O_2 a energia de ligação encontra-se sobre valorizada de 55 kJ/mol sendo a média destas sobrevalorizações entre 20 a 30 kJ/mol por ligação. Estes problemas manifestam-se também se se aproximar o valor próprio da HOMO como sendo a primeira energia de ionização. Surpreendentemente e apesar dos problemas referidos estes funcionais permitem a obtenção de óptimos resultados para geometrias, frequências vibracionais e momentos dipolares quando comparados com valores experimentais mas apenas para compostos ligados fortemente, isto é, sem ligações de hidrogénio e ou interacções de van der Waals.

Nesta categoria de aproximações podemos englobar a aproximação de spin não polarizado de Slater, Xα [17], abordada anteriormente e que se encontra totalmente ultrapassada.

Como a aproximação LSDA origina surpreendentemente bons resultados para um gás homogéneo foi testada a aproximação com expansão do gradiente (GEA) fazendo uma expansão de Taylor dos termos do gradiente de E_{xc}. Contudo, esta nova aproximação originou resultados catastróficos pelo facto de violar as restrições causadas pelos *lacunas* de permuta e correlação. Estas restrições devem-se no caso da permuta à impossibilidade de encontrar dois electrões com spins paralelos na mesma posição,

$$n_x^{AB}(\mathrm{r},\mathrm{r}') = 0 \qquad 2.28$$

enquanto que no caso da correlação os electrões com qualquer valor de spin movem-se para longe de outros electrões de modo a reduzir ao máximo a repulsão de Coulomb, isto é, para qualquer posição de r fixa teremos:

$$\int n_c^{\sigma\sigma'}(\mathrm{r},\mathrm{r}')d\mathrm{r}' = 0 \qquad 2.29$$

Um outro nível de aproximação é a denominada aproximação de gradiente generalizado (GGA) onde se usam funcionais de correlação e permuta com gradiente

corrigido. Como a dependência de $\in_{xc}[n(\mathrm{r})]$ com a densidade para o caso de uma nuvem electrónica uniforme origina óptimos resultados em sistemas não uniformes, pensou-se que os resultados seriam melhores no caso de serem adicionadas as contribuições explícitas não uniformes. A ideia que melhores resultados trouxe foi a de se introduzirem dependências no gradiente para a densidade spin e ao mesmo tempo através de um artefacto forçar o maior número possível de restrições a serem satisfeitas por formas funcionais. Introduziu-se a função adimensional dependente do gradiente:

$$\chi(\mathrm{r}) = \frac{|\nabla n|}{n^{4/3}} \rightarrow \infty \qquad 2.30$$

que é a medida apropriada da não homogeneidade local. Um valor elevado de χ corresponde em coordenadas espaciais a distâncias muito afastadas do sistema. A energia de permuta toma então a seguinte forma assimptótica simples:

$$E_x = -\frac{1}{2}\int \frac{n}{\mathrm{r}} d\mathrm{r} \ , \ \mathrm{r} \rightarrow \infty \qquad 2.31$$

quando a densidade toma a forma exponencial. Foi encontrado um funcional GGA muito semelhante aos das equações 2.26 e 2.27 que reproduz exactamente este comportamento assimptótico,

$$E_{xc}^{GGA} = \int \in_{xc}[n(\mathrm{r})] n(\mathrm{r}) f_g[n(\mathrm{r}), \chi(\mathrm{r})] d\mathrm{r} \qquad 2.32$$

onde $f_g[n(\mathrm{r}),\chi(\mathrm{r})]$ é o chamado factor de melhoria. Para diferentes tipos de factores de melhoria teremos diferentes aproximações. As estratégias conhecidas para derivar os factores $f_g[n(\mathrm{r}),\chi(\mathrm{r})]$ podem ser separadas em três classes.

Numa primeira classe incluem-se as seguidas por Perdew e colaboradores [23-27] em que se usam correcções para os gradientes de baixa ordem com modificações em $n_{xc}(\mathrm{r},\mathrm{r}')$ para valores grandes e pequenos de $|\mathrm{r}-\mathrm{r}'|$. Estas correcções são introduzidas de modo a eliminar os problemas que surgiam na aproximação GEA e ao mesmo tempo de modo a serem respeitadas o máximo número de restrições. Um exemplo deste tipo de

funcionais é o funcional de permuta de Perdew e Wang de 1986 [28,29]. Este multiplica $\epsilon_x^{LSDA}[r]$ e tem a seguinte forma:

$$f_x^{PW86} = \left(1 + a\chi^2 + b\chi^4 + c\chi^6\right)^{1/15} \qquad 2.33$$

onde a, b e c são constantes tabeladas. Existe também o funcional de correlação de Perdew do mesmo ano [30] e que segue esta aproximação.

Este funcional, PW86, e o dos mesmos autores do ano de 1991, PW91 [23], são muito populares nos estudos de química teórica. Estes funcionais estão livres de dados empíricos sendo as constantes obtidas através das propriedades das lacunas de permuta e de correlação. Mais recentemente, em 1996, Perdew, Burke e Ernzerhof [26,27] sugeriram um novo funcional de permuta e correlação, com a sigla PBE96, muito mais simples que os anteriores.

Noutra classe incluiríamos os funcionais que foram construídos para reproduzirem dados termoquímicos de pequenas moléculas gasosas e que possuem o comportamento assimptótico correcto de modo a poder reproduzir os mesmos dados para sistemas maiores. Neste campo o trabalho que melhores resultados originou é sem dúvida o de Becke. Estes modelos não começam com o gás homogéneo e em geral não funcionam bem nesse caso limite. Como exemplo deste tipo de funcionais temos o proposto por Becke em 1988 [31],

$$f_x^{B88} = 1 - \frac{\beta\chi^2}{A\left(1 + 6\beta sinh^{-1}\chi\right)} \qquad 2.34$$

com A e β constantes sendo β determinada através do ajuste de energias de permuta exactas para os gases raros He até ao Rn. Becke apenas propôs um funcional de permuta ao contrário de Perdew e colaboradores sendo por isso muito usual ver trabalhos teóricos onde se usa a teoria dos funcionais de densidade em que é usado o funcional de permuta de Becke e um dos funcionais de correlação de Perdew.

Outro tipo de funcionais são os que tomam a matriz densidade reduzida de segunda ordem para um sistema real e obtêm desta a correspondente GGA como no caso do largamente usado funcional de correlação de Lee, Yang e Parr de 1988 [32]. Estes autores ajustaram a correlação da matriz aproximada sugerida por Colle e Salvetti [33] para a densidade de duas partículas, átomo de hélio, a uma expansão de segunda ordem do

gradiente. Este termo de segunda ordem é depois convertido numa contribuição adicional para o gradiente.

$$E_c^{LYP} = -a\int \frac{4}{1+dn^{-1/3}} \frac{n^\alpha n^\beta}{n} - ab\int w\left\{ n^\alpha n^\beta \left[2^{11/3} C_F \left(\left(n^\alpha\right)^{8/3} + \left(n^\beta\right)^{8/3} \right) + \left(\frac{47}{18} - \frac{7}{18}\delta \right) |\nabla[n]|^2 \right.\right.$$

$$\left. - \left(\frac{5}{2} - \frac{1}{18}\delta \right) \left(|\nabla[n^\alpha]|^2 + |\nabla[n^\beta]|^2 \right) - \frac{\delta - 11}{9} \left(\frac{n^\alpha}{n} |\nabla[n^\alpha]|^2 + \frac{n^\beta}{n} |\nabla[n^\beta]|^2 \right) \right]$$

$$\left. - \frac{2}{3} n^2 |\nabla[n]|^2 + \left(\frac{2}{3} n^2 - \left(n^\alpha\right)^2 \right) |\nabla[n^\beta]|^2 + \left(\frac{2}{3} n^2 - \left(n^\beta\right)^2 \right) |\nabla[n^\alpha]|^2 \right\} \qquad 2.35$$

onde $w = \dfrac{\exp\left(-cn^{-1/3}\right)}{1+dn^{-1/3}} n^{-11/3}$, $\delta = cn^{-1/3} + \dfrac{dn^{-1/3}}{1+dn^{-1/3}}$, $C_F = \dfrac{3}{10}\left(3\pi^2\right)^{2/3}$, $a = 0{,}04918$, $b = 0.132$, $c = 0{,}2533$ e $d = 0{,}349$.

Os parâmetros a, b, c, d foram obtidos por Colle e Salvetti [33] através de um ajuste estatístico para o átomo de He.

O funcional de correlação de LYP é bastante usado em química teórica, especialmente com funcionais híbridos que serão tratados a seguir. Apesar disso, sabe-se que este funcional tem várias deficiências nomeadamente na forma como é escalado e também por violar muitas restrições da lacuna de permuta-correlação.

Os funcionais GGA permitem a obtenção de bons resultados termoquímicos e servem também para tratar estruturas onde existam ligações de hidrogénio. Infelizmente este tipo de funcionais não permite tratar sistemas com interacções químicas muito fracas como é o caso das de van der Waals.

Como foi mostrado anteriormente existem muitos funcionais disponíveis para aplicações em estudos teóricos. Apesar das suas formas serem por vezes radicalmente diferentes, não se pode dizer que um funcional é claramente superior aos outros. Tal deve-se em parte ao facto da aproximação da densidade de spin local (LSDA) ser um bom ponto de partida e assim todas as correcções ao gradiente não causam grandes modificações.

Os métodos híbridos [34,35] misturam explicitamente a energia de permuta na forma de Kohn-Sham dependente da densidade com o mono-determinante não local de permuta

(também chamada de permuta de Hartree-Fock),

$$E_{xc}^{hib} = c^{DFT} E_{xc}^{DFT} + c^{HF} E_x^{HF} \qquad 2.36$$

onde c^{DFT} e c^{HF} são constantes. Por exemplo, se o valor de E_x for calculado através das orbitais de Kohn-Sham segundo a equação:

$$E_x = \langle \Phi_s | V_{ee} | \Phi_s \rangle - U \qquad 2.37$$

com o operador para a interacção electrão-electrão dado por:

$$V_{ee} = \sum_{i=1}^{N} \sum_{i<j} \frac{1}{|\mathrm{r}_i - \mathrm{r}_j|} \qquad 2.38$$

os cancelamentos da auto-repulsão de um mesmo electrão seriam feitos correctamente. Por outro lado foi também verificado que os erros calculados para energias e distâncias de ligação pelos os métodos de Kohn-Sham com funcionais aproximados e pelo método de Hartree-Fock são da mesma ordem de magnitude mas de sinais opostos e assim uma aproximação que englobasse os dois métodos ia beneficiar deste cancelamento de erros. Na maioria dos aspectos, os métodos híbridos são os métodos de DFT mais exactos que existem actualmente.

Nos métodos híbridos o funcional de permuta-correlação é separado de acordo com:

$$E_{xc}^{hib} = \beta E_x^{MDet}[\varphi_j] + (1-\beta) E_x^{aprox}[n] + E_c^{hib}[n] \qquad 2.39$$

onde $0 \leq \beta \leq 1$. O primeiro termo é a contribuição para a energia de permuta que é calculada exactamente a partir das orbitais de Hartree-Fock (mono determinante) de acordo com a equação 2.37 enquanto que o segundo termo é a parte restante da energia de permuta e que é obtida através de um funcional aproximado $E_x^{aprox}[n]$. O terceiro termo é a correcção aproximada para a energia de correlação. Como se pode ver na equação 2.39 temos uma contribuição exacta e uma contribuição aproximada para a energia de permuta sendo esta última uma fonte de erros. Pode-se perguntar porque é que temos uma parcela aproximada

quando se pode obter a solução exacta de $E_x^{MDet}[\varphi_j]$ tomando $\beta = 1$. Uma das explicações deve-se a Becke [34] e baseia-se no seguinte. Na fórmula ab initio rigorosa para a energia de permuta e correlação na teoria dos funcionais de densidade de Kohn-Sham, denominada de fórmula de conexão adiabática,

$$E_{xc} = \int_0^1 U_{xc}^{\lambda} d\lambda \qquad 2.40$$

onde o integrando, U_{xc}, é a energia potencial de permuta e correlação para o nosso sistema e λ é o parâmetro de acoplamento interelectrónico. A parte cinética da energia de permuta-correlação é gerada, com efeito, pela integração de λ. Valores de $\lambda = 0$ e $\lambda = 1$ referem-se para sistemas não interactuantes e interactuantes, respectivamente. Sabe-se que a permuta é a componente mais importante para a energia de permuta e correlação. Então, foi admitido nos métodos híbridos que a permuta deve ser tratada exactamente e que a menos importante componente de correlação seja estimada através da equação 2.27. Assim, obteríamos:

$$E_{xc} = E_x + E_c^{LSDA} \qquad 2.41$$

onde E_x é a energia de permuta do determinante de Slater para as orbitais de Kohn-Sham, 2.11.a. Usando a fórmula de conexão adiabática, Becke [34] sugeriu que a energia de permuta e correlação fosse obtida fazendo a média das energias potenciais de permuta e correlação para um sistema não interactuante, U_{xc}^0, e para um sistema interactuante, U_{xc}^1:

$$E_{xc} \cong \frac{1}{2} U_{xc}^0 + \frac{1}{2} U_{xc}^1 \qquad 2.42$$

U_{xc}^0 é a energia de permuta exacta do determinante de Slater das orbitais de Kohn-Sham devido à ausência de interacção electrónica e é essencialmente, por vezes não o é exactamente, igual em valor à energia de permuta convencional de Hartree-Fock. U_{xc}^1 pode ser obtida através de:

$$U_{xc}^{1} \cong U_{xc}^{LSDA} = \int u_{xc}\left[n^{\alpha}(\mathrm{r})n^{\beta}(\mathrm{r})\right]n(\mathrm{r})d\mathrm{r} \qquad 2.43$$

Esta equação é diferente de 2.27 pois em vez de se usar a energia total, usa-se apenas a energia potencial de permuta e correlação. Podemos então reescrever 2.42 como sendo a média da energia exacta de permuta e da energia exacta potencial LSDA de correlação:

$$E_{xc} \cong \frac{1}{2}E_{x} + \frac{1}{2}U_{xc}^{LSDA} \qquad 2.44$$

Não é possível dizer qual destas duas quantidades é que é a responsável pela correcção da outra!

A outra razão surge naturalmente do facto de E_x ser obtida a partir das orbitais de Hartree-Fock pois como foi dito acima os erros calculados para energias e distâncias de ligação pelos os métodos de Kohn-Sham com funcionais aproximados e pelo método de Hartree-Fock são da mesma ordem de magnitude. Assim, o facto de tratarmos as duas quantidades com dois métodos distintos faz com que se atinja uma maior exactidão nos resultados.

O primeiro método híbrido proposto por Becke pode ser descrito por:

$$E_{xc}^{BMM} \approx \frac{1}{2}E_{x}\left[\varphi_{j}\right] + \frac{1}{2}E_{x}^{aprox}\left[n\right] + \frac{1}{2}E_{c}^{hib}\left[n\right] \qquad 2.45$$

tem o nome de *Becke metade e metade* devido aos factores multiplicativos com valor igual a 0,5.

A equação de Kohn-Sham 2.17 toma a seguinte forma para um método híbrido:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^{2} + u\left[n(\mathrm{r})\right] + \beta v_{x}^{MDet} + (1-\beta)v_{x}\left[n(\mathrm{r})\right] + v_{c}^{hib}\left[n(\mathrm{r})\right] - \in_{j}\right]\varphi_{j}(\mathrm{r}) = 0 \qquad 2.46$$

v_{x}^{MDet} é a operador de permuta não local na forma do operador de Hartree-Fock enquanto que $v_{x}\left[n(\mathrm{r})\right]$ e $v_{c}^{hib}\left[n(\mathrm{r})\right]$ são as derivadas dos funcionais das energias $E_{x}^{aprox}\left[n\right]$ e $E_{c}^{hib}\left[n\right]$, respectivamente. As energias das orbitais na equação 2.45 estão compreendidas entre as de

Kohn-Sham e as de Hartree-Fock. Observou-se que as orbitais de Kohn-Sham são muito semelhantes às de Hartree-Fock [36] e o mesmo deve acontecer com as orbitais híbridas. A energia do estado fundamental calculada por um método híbrido,

$$\sum_{j=1}^{N}\left\langle \varphi_j \left| -\frac{1}{2}\nabla^2 \right| \varphi_j \right\rangle + U[n(\mathrm{r})] + \beta E_x^{MDet}[\varphi_j] + (1-\beta)E_x^{aprox}[n(\mathrm{r})] + E_c^{hib}[n(\mathrm{r})] + \int v_{ext}(\mathrm{r})n(\mathrm{r})d\mathrm{r} \qquad 2.47$$

é também semelhante à de Hartree-Fock e à de Kohn-Sham. O passo chave na derivação rigorosa dos métodos híbridos advém da escolha do sistema modelo associada ao sistema com o real estado fundamental molecular. A função de onda de Kohn-Sham é o estado fundamental do sistema modelo não interactuante com a mesma densidade do estado fundamental que o real estado fundamental molecular. Esta definição é equivalente a definir a função de onda de Kohn-Sham como a única que permite obter a energia cinética mais baixa entre todas as que possibilitam a obtenção da densidade electrónica real do estado fundamental molecular. Por outro lado, a função de onda de Hartree-Fock é definida como o determinante que permite obter a densidade de Hartree-Fock, n_{HF}, e que minimiza o valor esperado de $H = T + V_{ee} + V$ com

$$V = \sum_{j=1}^{N} v_{ext}(\mathrm{r}) \qquad 2.48$$

É então crucial nos esquemas híbridos que a função de onda modelo seja o determinante que possibilite a obtenção da densidade electrónica real do estado fundamental, n_0, e que minimiza o valor esperado de $T + \beta V_{ee}$ equivalente ao realizado no Hartree-Fock com V constante. As equações mono-partícula para as orbitais podem ser obtidas seguindo as mesmas linhas como para as equações de Kohn-Sham 2.11.

A função de onda do modelo híbrido difere da de Kohn-Sham e do determinante de Hartree-Fock. Como resultado temos que os valores da energia de permuta e de correlação num método híbrido diferem ligeiramente dos obtidos com os procedimentos de Kohn-Sham e de Hartree-Fock e que afora isso essas energias dependem do valor do parâmetro β. Na prática esta dependência do parâmetro β tal como a diferença com as energias de

permuta e correlação de Kohn-Sham é mais ou menos é esquecida. Para valores de $\beta = 0$, o esquema híbrido reduz-se ao método de Kohn-Sham normal enquanto que para valores de $\beta = 1$ temos um procedimento semelhante ao de Hartree-Fock com correcções para a correlação.

Temos que ter em conta que a fórmula 2.44 é extremamente simples e implica muitas aproximações. Becke generalizou esta fórmula como um modelo semi-empírico:

$$E_{xc} \cong c_0 E_x + c_1 U_{xc}^{LSDA} \qquad 2.49$$

onde c_0 e c_1 são os parâmetros de mistura. Estes devem ser obtidos através do ajuste matemático dos resultados calculados de algumas propriedades tais como a energia de atomização para um conjunto de moléculas com os resultados experimentais.

De todos os métodos híbridos, o mais usado é sem dúvida o de três parâmetros proposto por Becke com os funcionais de permuta 2.34 e de correlação 2.35. A sua origem no entanto é um pouco empírica já que o trabalho de Becke teve a sua base no funcional de correlação de Perdew e Wang (PW91) e não directamente no de Lee, Yang e Parr. Esquematicamente, Becke recomendou o seguinte:

$$E_{xc}^{B3PW} = E_{xc}^{LSDA} + c_0\left(E_x^{exact} - E_x^{LSDA}\right) + c_x \Delta E_x^{B88} + c_c \Delta E_c^{PW91} \qquad 2.50$$

ou separando as componentes de permuta e correlação para a E_{xc}^{LSDA} como $E_x^{LSDA} + E_c^{LSDA}$ temos como na forma de 2.39,

$$E_{xc}^{B3PW} = \beta E_x^{MDet}\left[\varphi_j\right] + (1-\beta)E_x^{aprox}[n] + 0{,}72\Delta E_x^{B88}[n] + E_c^{aprox}[n] + 0{,}81\Delta E_c^{PW91}[n] \qquad 2.51$$

onde os parâmetros $c_0 = \beta$, c_x e c_c são os coeficientes semi-empíricos determinados através de um ajuste apropriado para os dados experimentais, E_x^{exact} é a energia exacta de permuta, ΔE_x^{B88} é a correcção do gradiente (na LSDA) para a permuta, e ΔE_c^{PW91} é a correcção do gradiente para a correlação de Perdew e Wang de 1991. Para a componente da correlação no termo E_{xc}^{LSDA} usa-se a parametrização de Perdew-Wang [23]. Os valores optimizados para os coeficientes semi-empíricos são $c_0 = 0.20$, $c_x = 0.72$ e $c_c = 0.81$.

Como a forma de obtenção destes parâmetros foi baseada em dados experimentais para um lote de espécies definidas de uma forma totalmente empírica, muitos investigadores adoptaram a equação 2.49 onde substituíram o funcional de correlação PW91 pelo de Vosko, Wilk e Nusair corrigido com o de Lee, Yang e Parr. Este tem a forma:

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_x^{LSDA} + c_0\left(E_x^{exact} - E_x^{LSDA}\right) + c_x \Delta E_x^{B88} + E_c^{VWN} + c_c\left(E_c^{LYP} - E_c^{VWN}\right) \qquad 2.52$$

com os coeficientes semi-empíricos c_0, c_x e c_c a terem os mesmos valores que os do método B3PW.

2.2.5 Estratégias para a resolução das equações de Kohn-Sham

Depois da selecção do funcional aproximado para a permuta e para a correlação, o problema da necessidade de resolução das equações de Kohn-Sham subsiste. Surgiram várias estratégias para contornar este obstáculo e que diferem basicamente em dois pontos:

- a forma das bases nas quais as orbitais de Kohn-Sham são expandidas.
- a forma na qual a componente electrostática das equações de Kohn-Sham é tratada.

Ao contrário do que acontece com a teoria de Hartree-Fock (HF), a permuta na teoria dos funcionais de densidade já não é um fenómeno não local. Então, qualquer combinação linear de orbitais atómicas (LCAO) pode ser realizada de modo a evitar o cálculo dos integrais bielectrónicos de quatro centros que se tornam no passo limitante em termos de tempo de cálculo no método LCAO-HF.

Convém notar que as equações de Kohn-Sham podem ser resolvidas numericamente com uma aproximação livre de bases de funções. Um esquema deste tipo é usado por Becke [37-40] nos seus estudos para desenvolver novos funcionais. Assim, a única limitação desta aproximação deve-se à qualidade do funcional de permuta-correlação.

Contudo, na maioria dos programas de cálculo que usam a teoria dos funcionais de densidade, as orbitais de Kohn-Sham, ψ_j, são expressas como uma combinação linear de funções de base mono-atómicas,

$$\psi_j(\mathrm{r}) = \sum_{\mu}^{N_b} C_{\mu j}\chi_\mu(\mathrm{r}) \qquad 2.53$$

onde χ_μ forma uma base LCAO que consiste de N_b funções e $C_{\mu i}$ são os coeficientes de expansão para a orbital de Kohn-Sham i. As funções de base usadas correntemente para expressar o determinante de Kohn-Sham nos programas de cálculo são *gaussianas*. A aproximação toma o nome de combinação linear de orbitais do tipo gaussiano (LCGTO). Alguns programas usam também orbitais do tipo das de Slater (STO). Presentemente está em voga uma outra aproximação onde se usam *ondas planas* em lugar das LCAO.

Expandindo as orbitais de Kohn-Sham numa base LCAO como na equação 2.53, as equações de Kohn-Sham podem tomar a forma matricial,

$$H^\sigma C^\sigma = SC^\sigma \in^\sigma \qquad 2.54$$

onde os elementos da matriz de Kohn-Sham e de sobreposição, $H^\sigma_{\mu\upsilon}$ e $S_{\mu\upsilon}$, são dados respectivamente por

$$H^\sigma_{\mu\upsilon} = \int \chi_\mu(\mathrm{r})\left\{-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ext}(\mathrm{r}) + u[n(\mathrm{r})] + v^\sigma_{xc}(\mathrm{r})\right\}\chi_\upsilon(\mathrm{r})d\mathrm{r} \qquad 2.55$$

e

$$S_{\mu\upsilon} = \int \chi_\mu(\mathrm{r})\chi_\upsilon(\mathrm{r})d\mathrm{r} \qquad 2.56$$

Expandindo a componente da repulsão de Coulomb em 2.55, obtemos

$$\begin{aligned}\int \chi_\mu(\mathrm{r})u[n(\mathrm{r})]\chi_\upsilon(\mathrm{r})d\mathrm{r} &= \iint \frac{\chi_\mu(\mathrm{r})\chi_\upsilon(\mathrm{r})n(\mathrm{r}')}{|\mathrm{r}-\mathrm{r}'|}d\mathrm{r}d\mathrm{r}' \\ &= \sum_{\theta,\phi}^{N_b} P_{\theta\phi}\iint \frac{\chi_\mu(\mathrm{r})\chi_\upsilon(\mathrm{r})\chi_\theta(\mathrm{r}')\chi_\phi(\mathrm{r}')}{|\mathrm{r}-\mathrm{r}'|}d\mathrm{r}d\mathrm{r}' \qquad 2.57\end{aligned}$$

onde a densidade, $n(\mathrm{r})$, pode ser expressa como uma base LCAO

$$n(\mathrm{r}) = \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \sum_{j}^{N^\sigma} \left|\psi_j^\sigma(\mathrm{r})\right|^2 = \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \sum_{j}^{N^\sigma} \left|\sum_{\mu} C_{\mu j}^\sigma \chi_\mu(\mathrm{r})\right|^2 = \sum_{\mu,\upsilon}^{N_b} P_{\mu\upsilon} \chi_\mu(\mathrm{r}) \chi_\upsilon(\mathrm{r}) \qquad 2.58$$

e o elemento da matriz densidade, $P_{\mu\upsilon}$, é dado por

$$P_{\mu\upsilon} = \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \sum_{j}^{N^\sigma} C_{\mu j}^\sigma C_{\upsilon j}^\sigma \qquad 2.59$$

tal como acontece na aproximação LCAO-HF.

Neste momento somos confrontados com os mesmos integrais de quatro centros

$$\int\int \frac{\chi_\mu(\mathrm{r}) \chi_\upsilon(\mathrm{r}) \chi_\theta(\mathrm{r}') \chi_\phi(\mathrm{r}')}{|\mathrm{r} - \mathrm{r}'|} d\mathrm{r} d\mathrm{r}' \qquad 2.60$$

tal como acontecia com os cálculos LCAO-HF. As orbitais de Kohn-Sham podem ser expandidas em gaussianas (GTO) para uma obtenção eficiente dos integrais de quatro centros. Contudo, as aplicações da teoria dos funcionais de densidade necessitarão de menos meios computacionais se se eliminarem estes integrais de quatro centros. Esta eliminação pode ser realizada de duas formas.

Numa das opções ajusta-se estatisticamente a densidade de carga. A densidade ajustada, $\tilde{n}(\mathrm{r})$, dada por

$$n(\mathrm{r}) \approx \tilde{n}(\mathrm{r}) = \sum_{\kappa} c_\kappa \chi_\kappa'(\mathrm{r}) \qquad 2.61$$

é expandida numa base auxiliar, χ_κ', que é tipicamente composta por funções do mesmo tipo (GTO ou STO) das da base para as orbitais. Os valores dos coeficientes, c_κ, são obtidos através de um ajuste de mínimos quadrados.

Reduz-se assim o tempo computacional necessário para calcular os integrais de quatro centros pois estes são substituídos por integrais de três centros,

$$\int\int \frac{\chi_\mu(\mathrm{r})\chi_\upsilon(\mathrm{r})\chi_\kappa'(\mathrm{r}')}{|\mathrm{r}-\mathrm{r}'|} d\mathrm{r}d\mathrm{r}' \qquad 2.62$$

Uma segunda opção é a que usa a equação de Poisson,

$$\nabla^2 u[n(\mathrm{r})] = -4\pi n(\mathrm{r}) \qquad 2.63$$

associada a esquemas para a resolução do potencial de Coulomb clássico, $u[n(\mathrm{r})]$, numa grelha composta por M pontos posicionados em R_I, com pesos de quadratura, W_I.

$$\int \chi_\mu(\mathrm{r}) u[n(\mathrm{r})]\chi_\upsilon(\mathrm{r}) d\mathrm{r} \approx \sum_I^M \chi_\mu(R_I) u[n(\mathrm{R}_\mathrm{I})]\chi_\upsilon(R_I) W_I \qquad 2.64$$

Estas aproximações só são possíveis devido ao facto dos potenciais de permuta-correlação na teoria dos funcionais de densidade serem funções locais.

A contribuição da permuta-correlação para os elementos matriciais de Kohn-Sham é expressa simplesmente por:

$$\int \chi_\mu(\mathrm{r}) v_{xc}^\sigma(\mathrm{r})\chi_\upsilon(\mathrm{r}) d\mathrm{r} \qquad 2.65$$

A complexidade dos funcionais de permuta-correlação que geram $v_{xc}^\alpha(\mathrm{r})$ e $v_{xc}^\beta(\mathrm{r})$ a partir de $n^\alpha(\mathrm{r})$ e $n^\beta(\mathrm{r})$ (e as suas derivadas no caso dos funcionais de gradiente corrigido!) não permitem uma resolução analítica exacta. Invariavelmente, $n^\alpha(\mathrm{r})$ e $n^\beta(\mathrm{r})$ bem como as suas derivadas têm de ser obtidas de uma forma similar como a usada para resolver a equação de Poisson. Os potenciais, $v_{xc}^\alpha(\mathrm{r})$ e $v_{xc}^\beta(\mathrm{r})$, são obtidos em cada um dos pontos da grelha e a contribuição da permuta-correlação para $H_{\mu\upsilon}^\sigma$ é integrada numericamente,

$$\int \chi_\mu(\mathrm{r}) v_{xc}^\sigma(\mathrm{r})\chi_\upsilon(\mathrm{r}) d\mathrm{r} \approx \sum_\mathrm{I}^\mathrm{M} \chi_\mu(R_I) v_{xc}^\sigma(R_I)\chi_\upsilon(R_I) W_I \qquad 2.66$$

Outra possibilidade é a obtenção de $v_{xc}^{\sigma}(\mathrm{r})$ na grelha de pontos e em vez da integração numérica é realizado um ajuste de mínimos quadrados a $v_{xc}^{\sigma}(\mathrm{r})$ obtendo-se assim uma outra base auxiliar, $\chi_l^{"}$.

Como se pode observar, as partes que mais tempo computacional consomem, escalam com N^2M onde N é o número de funções da base LCAO e M é o número de pontos da grelha ou o número de funções em cada uma das bases auxiliares. Devido ao facto de M depender geralmente do tamanho da base LCAO, diz-se usualmente que as aplicações da teoria dos funcionais de densidade crescem com N^3 ao contrário dos cálculos convencionais de Hartree-Fock que escalam com N^4.

2.3 Funções de base

Como discutido na secção anterior, as orbitais moleculares ψ_j no tratamento de Kohn-Sham são expressas por combinações lineares de um conjunto de N_b funções de base χ_μ. Para uma formulação exacta desta teoria seria necessário um número infinito de funções de base. Como o trabalho computacional necessário é proporcional à quarta potência, no caso de serem resolvidos os integrais bi-electrónicos a quatro centros, ou proporcional à terceira potência no caso de se usar um esquema do género de 2.62, tal formulação é claramente impraticável. Na prática é usado um conjunto finito de funções de base que dependem de um compromisso entre exactidão e eficiência.

Para obter uma base de funções bem definida para qualquer configuração nuclear e cujo uso seja interessante para estudos teóricos, é conveniente definir um conjunto particular de funções de base associadas com cada um dos núcleos dependendo apenas da carga desse núcleo. Essas funções devem ter a simetria das orbitais atómicas. Dois tipos de funções de base atómicas têm sido muito usadas, as do tipo Slater (STO) e as do tipo Gaussiano (GTO).

As do tipo Slater têm uma forma exponencial

$$\chi_{STO}(\mathrm{r}) = Nr^{n-1}\exp(-\zeta \mathrm{r}) \qquad 2.67$$

onde N é uma constante de normalização, ζ é uma constante denominada expoente orbital que determina o tamanho das orbitais.

As do tipo Gaussiano têm a forma

$$\chi_{GTO}(\mathrm{r}) = Nx^l y^m z^n \exp\left(-\alpha \mathrm{r}^2\right) \qquad 2.68$$

onde N é uma constante de normalização, α é uma constante que depende da extensão orbital radial da função e $l+m+n=L$ define o tipo de função. Para $L=0$ temos uma função s, $L=1$ uma função p, $L=2$ uma função d, etc..

As funções do tipo Slater são aplicadas fundamentalmente a átomos ou moléculas lineares. Tal deve-se ao facto de as funções do tipo Gaussiano permitirem o cálculo mais fácil dos integrais bi-electrónicos a quatro centros pois o produto de duas funções gaussianas, centradas em pontos distintos, é ainda uma gaussiana centrada num outro ponto.

Apesar destas vantagens, uma GTO tem um comportamento errado junto à origem (a derivada da parte radial anula-se) e para largos valores de r (cair brusco da função). Quando comparado com as STO que possuem comportamento adequado junto do núcleo, torna-se necessário recorrer para as GTO a um número elevado de funções de modo a obter bons resultados. Usam-se então combinações lineares de funções gaussianas como funções de base. Por exemplo, para uma função do tipo s seria necessário uma expansão em termos de gaussianas do tipo s

$$\chi_\mu = \sum_s d_{\mu s} g_s \qquad 2.69$$

com os coeficientes de combinação $d_{\mu s}$ fixos. Funções de base deste tipo são denominadas de funções contraídas e as funções gaussianas individuais, g_s, de primitivas.

As STO foram introduzidas como uma aproximação às orbitais atómicas. Assim, o conjunto de funções que descrevem apenas as orbitais atómicas ocupadas denomina-se de base mínima. Por exemplo uma base mínima para o metano consiste em funções $1s$, $2s$ e $2p$ para o átomo de carbono e quatro funções $1s$, uma para cada hidrogénio. Estas bases possuem apenas uma função de valência para cada um dos tipos de simetria como por exemplo $2s$, $2p$. Então, na ausência de um expoente de optimização radial para cada átomo numa molécula, não há um mecanismo que permita, aos conjuntos de funções individuais, um ajuste dos tamanhos das funções atómicas. Uma maior flexibilidade é conseguida com o uso de um número de funções de base substancialmente em excesso ao

número de funções requeridas. Quando o número de funções é o dobro das de uma representação mínima temos uma base de funções que se denomina de duplo zeta. Neste caso, cada orbital atómica é representada por uma combinação de duas funções com valores diferentes do parâmetro ζ.

Uma extensão mais simples é a em que se duplica apenas o número de funções que representam a região de valência. Enquanto que os electrões internos são importantes no que diz respeito à energia total, o seu efeito nas ligações moleculares não tem muita importância. Este tipo de bases denominam-se de bases mistas. Uma base de funções deste tipo é a 6-31G usada ao longo deste trabalho. Esta base de funções representa cada uma das orbitais atómicas internas por uma função única,

$$\chi_{nl}(r) = \sum_{k=1}^{K} d_{nl,k}\, g_l(\alpha_{n,k}, r) \qquad 2.70$$

a qual é escrita em termos de seis primitivas gaussianas, isto é, com $K = 6$. Na equação 2.70 os índices n e l definem os números quânticos principal e angular. Um dos dois conjuntos de orbitais de valência é representado três primitivas gaussianas , $K' = 3$, e o outro por uma, $K' = 1$.

$$\chi'_{nl}(r) = \sum_{k=1}^{K'} d'_{nl,k}\, g_l(\alpha'_{n,k}, r) \qquad 2.71$$

$$\chi''_{nl}(r) = \sum_{k=1}^{K''} d''_{nl,k}\, g_l(\alpha''_{n,k}, r) \qquad 2.72$$

Para sistemas moleculares onde haja transferências de carga torna-se necessário para uma melhor representação a adição de funções com um número quântico angular superior ao requerido pelo átomo no estado fundamental. Este tipo de funções chamam-se de funções de polarização. Para a mesma base de funções mencionada acima podem-se incluir funções de polarização p no átomo de hidrogénio ou d para os átomos do segundo período. A base toma o nome de 6-31G**. O primeiro asterisco significa a adição de um conjunto de gaussianas do tipo d para cada um dos átomos do segundo período presente no sistema em estudo e o segundo asterisco significa que se adicionou um conjunto de gaussianas do tipo

p a cada um dos átomos de hidrogénio presente no sistema em estudo.

Para sistemas envolvendo aniões onde o electrão extra está mais fracamente ligado ao núcleo torna-se necessário o uso de funções difusas isto é, funções cuja amplitude seja grande para longas distâncias. Só assim se consegue descrever o comportamento a longa distância das orbitais moleculares com energias próximas do limite de ionização. A notação 6-31+G mostra que foi adicionado um conjunto de funções difusas à base de funções 6-31G.

2.4 Pseudopotenciais

As aplicações dos métodos *ab initio* (HF ou DFT) para o estudo de sistemas moleculares esteve durante muito tempo limitado a compostos contendo elementos leves pertencendo aos primeiros períodos da tabela periódica. Esta situação surge naturalmente como consequência do custo computacional crescente (N^4) com o número de electrões (N). Como se pode facilmente concluir da secção anterior, mesmo usando a base mínima, um átomo do quarto período requer o uso de um elevado número de funções, 4 do tipo s, três do tipo p e uma do tipo d. Outra razão deve-se ao facto de ser necessário tratar relativisticamente os átomos dos elementos mais pesados. Por esta razão foram desenvolvidas várias aproximações de modo a substituir os electrões internos, quimicamente inertes, por um potencial efectivo. Reduz-se assim o sistema em estudo a um problema de mais fácil resolução onde apenas são tratados os electrões de valência. A divisão dos electrões em internos e de valência tem de ser realizada com cuidado. Por exemplo, para os metais de transição pertencendo ao quarto período da tabela periódica, as orbitais 3s e 3p são geralmente tomadas como orbitais internas. Estas porém têm praticamente o mesmo tamanho que as orbitais 3d o que leva a que em alguns casos sejam todas tratadas como orbitais de valência. É o caso dos potenciais efectivos ou pseudopotenciais propostos por Hay e Wadt [41-43]. Estes autores propuseram dois tipos de pseudopotenciais. Num dos casos, e para um átomo da primeira série de transição, são tratados os electrões 1s, 2s, 2p, 3s, 3p como sendo internos e o pseudopotencial denomina-se de LANL1 onde as iniciais referem o Laboratório Nacional de Los Alamos, Califórnia. Um outro pseudopotencial trata apenas como electrões internos os electrões que fazem parte das orbitais 1s, 2s e 2p. Todos os outros electrões são tratados com uma base de funções que pode ser mínima ou de melhor qualidade. Definem-se assim as bases de funções usadas neste trabalho para tratar os átomos metálicos. Por exemplo, a base de funções LANL2DZ aplicada ao átomo de cobre, é

uma base de funções onde são tratados os electrões das orbitais 1s, 2s e 2p por meio de um pseudopotencial e os restantes são tratados por meio de uma base de funções do tipo duplo zeta.

2.5 Cálculo de cargas atómicas

2.5.1 Análises de populações

No estudo de um sistema químico de interesse é desejável saber como é que os electrões se encontram distribuídos pelas várias zonas de uma molécula (átomos, ligações, etc.). Conhecendo a localização de carga numa molécula ou átomo, é possível estudar processos de transferência de carga electrónica entre espécies químicas que reagem entre si. Uma das sugestões para cálculo de cargas num átomo ou molécula pertence a Mulliken [44]. Esta aproximação denomina-se de análise de populações de Mulliken. Integrando a equação 2.58 obtemos

$$\int n(\mathrm{r})d\mathrm{r} = \sum_{\mu,\upsilon}^{N_b} P_{\mu\upsilon} S_{\mu\upsilon} = N \qquad 2.73$$

O número total de electrões, N, é composto por termos individuais $P_{\mu\upsilon} S_{\mu\upsilon}$. Dado que as funções de base χ_μ são normalizadas, isto é, $S_{\mu\mu} = 1$, os termos diagonais em 2.73 são os $P_{\mu\mu}$, onde cada um representa o número de electrões directamente associados com uma função de base χ_μ particular. Cada um destes termos é denominado de população intrínseca de χ_μ. Os elementos da equação 2.73 fora da diagonal formam pares, $P_{\mu\upsilon} S_{\mu\upsilon}$ e $P_{\upsilon\mu} S_{\upsilon\mu}$, de igual magnitude. Com a sua soma,

$$Q_{\mu\upsilon} = 2P_{\mu\upsilon} S_{\mu\upsilon}, \ \mu \neq \upsilon \qquad 2.74$$

obtém-se a população de sobreposição. Esta está associada com duas funções de base diferentes, χ_μ e χ_υ, que podem ser localizadas no mesmo átomo ou em átomos diferentes.

A população electrónica total é dividida em duas partes, a primeira associada com as funções de base individuais e a segunda com pares de funções de base:

$$\sum_{\mu}^{N_b} P_{\mu\mu} + \sum_{\mu<\upsilon}^{N_b} Q_{\mu\upsilon} = N \qquad 2.75$$

Uma representação mais conveniente é obtida pela partição da carga total apenas pelas funções de base individuais. Esta representação é conseguida através da divisão das populações de sobreposição, $Q_{\mu\upsilon}$, em duas partes iguais entre as funções χ_μ e χ_υ (aproximação de Mulliken). Adiciona-se depois cada uma destas partes às populações totais $P_{\mu\mu}$ e $P_{\upsilon\upsilon}$. Obtemos assim a população total para χ_μ definida de acordo com

$$q_\mu = P_{\mu\mu} + \sum_{\upsilon\neq\mu} P_{\mu\upsilon} S_{\mu\upsilon} \qquad 2.76$$

Como é de esperar, a soma das populações totais para as N_b funções de base, χ_μ, é igual ao número total de electrões,

$$\sum_{\mu}^{N_b} q_\mu = N \qquad 2.77$$

Este esquema para a partição das populações de sobreposição $Q_{\mu\upsilon}$ em contribuições iguais χ_μ e χ_υ é arbitrária. Por isso deve-se ter muito cuidado com as cargas obtidas por este método de cálculo pois os valores podem ser bastante diferentes dos verificados na realidade. Contudo, este método pode ser aplicado para estudar deslocalizações de carga em espécies semelhantes.

As populações totais das funções de base podem ser usadas para definir as populações atómicas totais de acordo com

$$q_A = \sum_{\mu}^{A} q_\mu \qquad 2.78$$

onde se somam todas as contribuições das funções χ_μ para um átomo A. Assumindo que todas as funções de base encontram-se localizadas nos átomos, temos então que o número de electrões num átomo é dado pela soma das populações atómicas totais. Assim, a carga transferida por ou para A, carga atómica, pode ser obtida por $Z_A - q_A$, onde Z_A é o número atómico do átomo A. Um valor positivo de $Z_A - q_A$ significa que o átomo A se encontra carregado positivamente e o contrário para um valor negativo de $Z_A - q_A$. Numa espécie química, a soma das cargas atómicas deve ser igual à carga total da espécie, q_{tot}. Por exemplo, para uma espécie neutra a soma das cargas atómicas deve ser igual a zero.

A população de sobreposição total, q_{AB}, entre dois átomos A e B pode ser definida de uma forma similar,

$$q_{AB} = \sum_{\mu}^{A} \sum_{\upsilon}^{B} Q_{\mu\upsilon} \qquad 2.79$$

Esta quantidade permite-nos obter informação sobre a ligação entre átomos. Um valor bastante positivo para q_{AB} significa que existe uma população electrónica significativa na região situada entre A e B. Esta propriedade encontra-se associada a uma ligação forte. Um valor negativo de q_{AB} indica um carácter anti-ligante para a ligação.

Uma aproximação semelhante mas que proporciona melhores resultados é a chamada análise de populações naturais proposta por Weinhold e colaboradores [45-51]. Esta baseia-se no uso de orbitais atómicas naturais, φ_μ. Estas são obtidas através de uma transformação linear do conjunto das orbitais atómicas χ_μ (não ortogonais) para um conjunto ortonormal. A população natural q_μ da orbital φ_μ do átomo A é simplesmente o elemento da diagonal da matriz densidade na base de orbitais atómicas naturais,

$$q_\mu = \langle \varphi_\mu | \Gamma | \varphi_\mu \rangle \qquad 2.80$$

e a população atómica de A é obtida da mesma forma que em 2.78.

2.5.2 Método de Merz-Singh-Kollman

A análise de populações de Mulliken é um processo muito simples e leva a resultados pouco rigorosos. Foram derivados modelos mais eficazes para a determinação de cargas atómicas como é o caso do método de Merz-Singh-Kollman [52,53]. Nesta aproximação usa-se o potencial molecular electrostático calculado quanticamente para uma grelha de pontos no espaço em redor da molécula seguido de um ajuste para um modelo de cargas pontuais localizadas nos átomos. Este procedimento é muito similar a outros processos de cálculo de cargas baseados num potencial electrostático em redor do sistema em estudo e que possibilitam igualmente a obtenção de bons resultados.

O potencial electrostático é calculado da seguinte forma:

$$V^{ESP}(\mathrm{r}) = -v_{ext} - \sum_{\mu\upsilon} P_{\mu\upsilon} \int \frac{\chi_\mu \chi_\upsilon}{|\mathrm{r}-\mathrm{r}'|} d\mathrm{r}' = \sum_{A=1}^{N_A} \frac{Z_A}{|\mathrm{r}-R_A|} - \sum_{\mu\upsilon} P_{\mu\upsilon} \int \frac{\chi_\mu \chi_\upsilon}{|\mathrm{r}-\mathrm{r}'|} d\mathrm{r}' \qquad 2.81$$

onde $P_{\mu\upsilon}$ é definido como em 2.59, Z_A e R_A são as cargas e posições nucleares, μ e υ os índices das orbitais atómicas e r é a posição onde o potencial electrostático está a ser calculado.

Depois de ter sido obtido o potencial electrostático para uma superfície esférica em torno dos átomos que compõem a molécula faz-se um ajuste de mínimos quadrados de modo a encontrar o mínimo da função

$$\gamma(q_1, q_2, \cdots, q_{N_A}) = \sum_{i=1}^{m} \left[V^{ESP}(\mathrm{r}_i) - E^{ESP}(\mathrm{r}_i) \right]^2 \qquad 2.82$$

para os m valores do potencial electrostático. Na equação 2.82, $V^{ESP}(\mathrm{r}_i)$ é o potencial electrostáticos quântico para o ponto r_i e $E^{ESP}(\mathrm{r}_i)$ é o potencial electrostático calculado classicamente para o ponto r_i a partir das N_A cargas monopolares q_A,

$$E^{ESP}(\mathrm{r}_i) = \sum_{A=1}^{N_A} \frac{q_A}{\mathrm{r}_{iA}} \qquad 2.83$$

com a restrição de que a soma das cargas q_A tem de ser igual à carga total da molécula

$$\sum_{A=1}^{N_A} q_A = q_{tot} . \qquad 2.84$$

Também e sempre que possível é usada a simetria de modo a reduzir o número de pontos da superfície que vão ser calculados.

2.6 Cálculo de frequências vibracionais

Em condições ideais, a obtenção experimental de frequências vibracionais podem ser obtidas com erros da ordem de 1 cm^{-1} ou inferiores. A atribuição de uma frequência a um modo vibracional específico pode ser uma tarefa bem mais difícil. As atribuições dos modos normais é realizada geralmente tendo como base resultados anteriores. Por exemplo, as frequências para o *stretching* C=O encontram-se geralmente situadas no intervalo entre 1600 cm^{-1} e 1800 cm^{-1}. Moléculas constituídas por um número elevado de átomos apresentam geralmente maiores complicações pois certas zonas do espectro apresentam bandas largas devidas à sobreposição de frequências causadas por diferentes modos vibracionais. Com o auxílio de métodos espectroscópicos que operam a baixas temperaturas consegue-se obter bons resultados mesmo para moléculas complexas. Contudo, existe sempre a possibilidade de haver erros nas atribuições. Em situações onde co-existam diversas espécies distintas, as complicações são ainda maiores. As reacções de catálise heterogénea são um bom exemplo deste tipo de ocorrências. Aliado a estes problemas, o interesse dos químicos em espécies instáveis ou perigosas torna interessante o cálculo teórico de frequências vibracionais.

A aproximação de Born-Oppenheimer assume que sistemas moleculares, atendendo à grande diferença entre as massas nucleares e electrónica, a energia cinética dos núcleos pode ser desprezada em relação à energia cinética dos electrões. Esta aproximação permite-nos separar a parte nuclear da parte electrónica na equação de Schrödinger. Como estamos interessados nos deslocamentos nucleares podemos escrever,

$$E_{nuc} = T_{nuc} + V_{nuc} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3N_A}\frac{\partial^2}{\partial d_i^2} + \sum_{i=1}^{3N_A}\left(\frac{\partial V_{nuc}}{\partial d_i}\right)_{eq} + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3N_A}\sum_{j=1}^{3N_A}\left(\frac{\partial^2 V_{nuc}}{\partial d_i \partial d_j}\right)_{eq} d_i d_j + \cdots \qquad 2.85$$

onde os deslocamentos cartesianos, d_i , são definidos relativamente às suas posições de equilíbrio. Na equação 2.85, V_{nuc} é a energia potencial para a configuração nuclear de equilíbrio. Desprezando os termos de ordem superior a 2 na expansão 2.85 para a energia vibracional (aproximação harmónica) e considerando para um estado estacionário que as primeiras derivadas de V_{nuc} são nulas, a energia potencial pode ser aproximada por

$$V_{nuc} \approx \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3N_A}\sum_{j=1}^{3N_A} K_{ij} d_i d_j \qquad 2.86$$

onde $K_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V_{nuc}}{\partial d_i \partial d_j}\right)_{eq}$ são denominadas de constantes de força pesadas.

A grande dificuldade do cálculo de frequências deve-se à presença dos termos cruzados $(i \neq j)$ da energia potencial nuclear. No entanto, é possível através do uso de um novo conjunto de coordenadas $(f_1, f_2, \cdots, f_{3N_A})$ obtidas por combinação linear dos deslocamentos cartesianos pesados $(d_1, d_2, \cdots, d_{3N_A})$ que permitam diagonalizar a matriz das constantes de força, $\underset{\approx}{K}$:

$$V_{nuc} \approx \frac{1}{2}\sum_{r=1}^{3N_A} \varsigma_r f_r^2 \qquad 2.87$$

onde $\varsigma_r = \left(\frac{\partial^2 V_{nuc}}{\partial f_r^2}\right)_{eq}$. As novas coordenadas f_r são designadas por modos normais. Neste novo sistema de coordenadas, $T_{nuc} = -\frac{1}{2}\sum_{r=1}^{3N_A}\frac{\partial^2}{\partial f_r^2}$.

Existem modos normais para os quais a energia potencial nuclear não se altera. É o caso dos modos normais de translação e de rotação onde as posições nucleares relativas não são alteradas. Estes perfazem um total de 3+3 para moléculas não lineares e de 3+2 para

moléculas lineares. Todos os outros modos normais, chamados de vibração, reflectem os deslocamentos nucleares relativos. O total de modos normais vibracionais é igual a $3N_A - 6$ para moléculas não lineares e $3N_A - 5$ para moléculas lineares.

A energia nuclear, E_{nuc}, pode ser escrita como a soma das suas componentes translacional, E_{trans}, rotacional, E_{rot}, e vibracional, E_{vib}:

$$E_{nuc} = E_{trans} + E_{rot} + E_{vib} \qquad 2.88$$

As energias e funções de estado vibracionais são obtidas então através da resolução da equação de valores próprios:

$$H_{vib}\varphi_{vib}\left(f_1, f_2, \cdots, f_{3N_A-L}\right) = E_{vib}\varphi_{vib}\left(f_1, f_2, \cdots, f_{3N_A-L}\right) \qquad 2.89$$

com $L = 6$ para moléculas não lineares e igual a 5 para moléculas lineares. Na equação 2.89, o hamiltoniano vibracional tem a forma:

$$H_{vib} \approx \sum_{r=1}^{3N_A-L} -\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial f_r^2} + \frac{1}{2}\varsigma_r f_r^2 \qquad 2.90$$

As funções de estado vibracionais, $\varphi_{vib}\left(f_1, f_2, \cdots, f_{3N_A-L}\right)$, podem ser descritas como produtos das funções de onda $\Theta_{vib}\left(f_r\right)$ associadas a cada modo normal de vibração, f_r:

$$\varphi_{vib}\left(f_1, f_2, \cdots, f_{3N_A-L}\right) \approx \prod_{r=1}^{3N_A-L} \Theta_{vib_r}\left(f_r\right) \qquad 2.91$$

As funções de onda, $\Theta_{vib}\left(f_r\right)$, são as soluções das equações de valores próprios:

$$\left(-\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial f_r^2} + \frac{1}{2}\varsigma_r f_r^2\right)\Theta_{vib_r}\left(f_r\right) = \in_{vib_r} \Theta_{vib_r}\left(f_r\right) \qquad 2.92$$

Os valores próprios são dados por:

$$\in_{vib_r} = \left(vib_r + \tfrac{1}{2}\right)h\upsilon_r,\ vib_r = 0,1,2,\cdots \qquad 2.93$$

As frequências harmónicas associadas a cada modo normal f_r têm a forma:

$$\upsilon_r = \frac{\sqrt{\varsigma_r}}{2\pi} \qquad 2.94$$

Para espécies químicas que se encontrem num estado de transição de primeira ordem teremos um valor imaginário para a frequência vibracional. Tal facto deve-se à existência de uma valor negativo de ς_r. Um estado de transição de primeira ordem é um mínimo em todas as direcções excepto na direcção da coordenada de reacção associada à transformação entre duas conformações estacionárias da espécie química estudada.

Referências

[1]- D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24 (1928) 89.

[2]- V. Fock, Z. Phys. 61 (1930) 126.

[3]- R. G. Parr, W. Yang, Density Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, New York, 1989.

[4]- L. H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. 23 (1927) 542.

[5]- E. fermi, Z. Phys. 48 (1928) 73.

[6]- P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Philos. Soc. 26 (1930) 376.

[7]- R. Gáspár, Acta Phys. Hung. 3 (1954) 263.

[8]- P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.

[9]- W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A 140 (1965) 1133.

[10]- K. Burke, J. P. Perdew, M. Levy, in: Modern Density Functional Theory; Eds. J. M. Seminario, P. Politzer, Elsevier Science, Amsterdam, 1995.

[11]- A. Szabo, N. S. Ostlund, Modern Quantum Chemistry, McGraw-Hill, New York, 1989.

[12]- A. Gorling, Phys. Rev. A 54 (1996) 3912.

[13]- A. Savin, C. J. Umrigar, X. Gonze, Chem. Phys. Lett. 288 (1988) 391.

[14]- A. Savin, C. J. Umrigar, X. Gonze, in: Electronic Density Functional Theory: Recent progress and New Directions; Eds. J. F. Dobson, G. Vignale, M. P. Das, Plenum, New York, 1998

[15]- C. Filippi, C. J. Umrigar, X. Gonze, J. Chem. Phys. 107 (1997) 9994.

[16]- J. F. Janak, Phys. Rev. B 18 (1978) 7165.

[17]- J. C. Slater, Quantum Theory of Molecules and Solids, Vol. IV, McGraw-Hill, New York, 1974.

[18]- J. P. Perdew, M. R. Norman, Phys. Rev. B 26 (1982) 5445.

[19]- J. P. Perdew, R. G. Parr, M. Levy, J. L. Balduz, Phys. Rev. Lett. 49 (1982) 1691.

[20]- C. J. Umrigar, X. Gonze, Phys. Rev. A 50 (1994) 3827.

[21]- D. M. Ceperley, B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 566.

[22]- S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Can. J. Phys. 58 (1980) 1200.

[23]- J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 45 (1992) 13244.

[24]- J. P. Perdew, in: Electronic Structure of Solids; Eds. P. Ziesche, H. Eschrig, Akademie Verlag, Berlin, 1991.

[25]- J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46 (1992) 667.

[26]- J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.

[27]- J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 78 (1997) 1396.

[28]- J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 33 (1986) 8800.

[29]- J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 40 (1989) 3399.

[30]- J. P. Perdew, Phys. Rev. B 33 (1986) 8822.

[31]- A. D. Becke, Phys. Rev. A 38 (1988) 3098.

[32]- C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Phys. Rev. B 37 (1988) 785.

[33]- R. Colle, O. Salvetti, Theor. Chim. Acta 37 (1993) 583.

[34]- A. D. Becke, J. Chem. Phys. 98 (1993) 1372.

[35]- A. D. Becke, J. Chem. Phys. 98 (1993) 5648.

[36]- A. Gorling, M. Ernzerhof, Phys. Rev. A 51 (1995) 4501.

[37]- A. D. Becke, J. Chem. Phys. 88 (1988) 2547.

[38]- A. D. Becke, R. M. Dickson, J. Chem. Phys. 89 (1988) 2993.

[39]- A. D. Becke, R. M. Dickson, J. Chem. Phys. 92 (1990) 3610.

[40]- A. D. Becke, Int. J. Quantum Chem. Quantum Chem. Symp. 23 (1989) 599.

[41]- P. J. Hay, W. R. Wadt, J. Chem. Phys. 82 (1985) 270.

[42]- W. R. Wadt, P. J. Hay, J. Chem. Phys. 82 (1985) 284.

[43]- P. J. Hay, W. R. Wadt, J. Chem. Phys. 82 (1985) 299.

[44]- R. S. Mulliken, J. Chem. Phys. 23 (1955) 1833

[45]- J. E. Carpenter, F. Weinhold, J. Mol. Struct. (Theochem) 169 (1988) 41.

[46]- J. P. Foster, F. Weinhold, J. Am. Chem. Soc. 102 (1980) 7211.

[47]- A. E. Reed, F. Weinhold, J. Chem. Phys. 78 (1983) 4066.

[48]- A. E. Reed, F. Weinhold, J. Chem. Phys. 79 (1983) 1736.

[49]- A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, J. Chem. Phys. 83 (1985) 735.

[50]- A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, Chem. Rev. 88 (1988) 899.

[51]- F. Weinhold, J. E. Carpenter, The Structure of Small Molecules and Ions, Plenum, New York, 1988.

[52]- B. H. Besler, K. M. Merz, Jr., P. A. Kollman, J. Comp. Chem. 11 (1990) 431.

[53]- U. C. Singh, P. A. Kollman, J. Comp. Chem. 5 (1984) 129.

12	12	Cu	0	.000000			3.826544			.000000		
13	13	Cu	0	.000000			-3.826544			.000000		
14	14	Cu	0	2.209256			2.551029			.000000		
15	15	Cu	0	2.209256			-2.551029			.000000		
16	16	Cu	0	4.418512			1.275515			.000000		
17	17	Cu	0	4.418512			-1.275515			.000000		
18	18	Cu	0	-2.945675			1.275515			-2.082907		
19	19	Cu	0	-2.945675			-1.275515			-2.082907		
20	20	Cu	0	-.736419			2.551029			-2.082907		
21	21	Cu	0	-.736419			-2.551029			-2.082907		
22	22	Cu	0	3.682093			.000000			-2.082907		
23	23	Cu	0	-3.682093			.000000			-4.165814		
24	24	Cu	0	.736419			-2.551029			-4.165814		
25	25	Cu	0	.736419			2.551029			-4.165814		
26	26	Cu	0	2.945675			-1.275515			-4.165814		
27	27	Cu	0	2.945675			1.275515			-4.165814		
28	28	Cu	0	-1.472837			-1.275515			-4.165814		
29	29	Cu	0	-1.472837			1.275515			-4.165814		
30	30	Cu	0	.736419			.000000			-4.165814		
31		X	0	.000000			.000000			.000000		
32		X	31	1.149621(	31)	3	90.000(	68)	1	.000(104)		0
33		X	31	1.149621(	32)	3	90.000(	69)	2	.000(105)		0
34		X	0	-2.209256			1.275515			.000000		
35	31	O	32	1.659942(	34)	31	90.000(	71)	34	-90.000(107)		0
36	32	O	33	1.630879(	35)	31	90.000(	72)	34	90.000(108)		0
37	33	C	36	1.400522(	36)	35	34.608(	73)	33	180.000(109)		0
38	34	H	37	1.106247(	37)	31	125.619(	74)	1	90.000(110)		0
39	35	H	37	1.106247(	38)	31	125.619(	75)	38	180.000(111)		0

Z-Matrix orientation:

Center Number	Atomic Number	Coordinates (Angstroms) X	Y	Z
1	29	-2.209256	.000000	.000000
2	29	2.209256	.000000	.000000
3	29	.000000	1.275515	.000000
4	29	.000000	-1.275515	.000000
5	29	-.736419	.000000	-2.082907
6	29	1.472837	1.275515	-2.082907
7	29	1.472837	-1.275515	-2.082907
8	29	-4.418512	1.275515	.000000
9	29	-4.418512	-1.275515	.000000
10	29	-2.209256	2.551029	.000000
11	29	-2.209256	-2.551029	.000000
12	29	.000000	3.826544	.000000
13	29	.000000	-3.826544	.000000

Secção de um ficheiro de resultados do programa Gaussian.

CAPÍTULO 3

3 RESULTADOS

3.1 Introdução

O objectivo principal do trabalho realizado e aqui relatado é o de contribuir para a elucidação do mecanismo de oxidação do metanol catalisada por superfícies de metais de transição.

Os resultados experimentais [1-166] e teóricos [2,142,167-206] de estudos envolvendo a adsorção e oxidação do metanol, bem como dos seus intermediários e produtos de reacção, foram analisados pormenorizadamente. Tal como referido na secção 1.5, a oxidação total do metanol origina produtos que variam em proporção conforme a superfície metálica usada como catalisador. Os resultados experimentais apontam o radical metoxilo como sendo o intermediário mais estável formado após a adsorção do metanol. Com a elevação da temperatura, esta espécie decompõe-se em formaldeído. Dependendo da actividade catalítica do metal em estudo, o formaldeído origina, num grau variável, monóxido ou dióxido de carbono. Neste estágio o formato é apontado como sendo a espécie intermediária. Observou-se experimentalmente para as superfícies de ferro e molibdénio a formação de algum metano. Porém, pode-se concluir que o mecanismo de oxidação deverá ser o mesmo ou pelo menos muito semelhante em todas as superfícies de metais de transição.

O tipo de sistemas estudados neste trabalho envolvem a interacção de uma espécie química na fase gasosa com uma superfície metálica. O primeiro objectivo foi o de encontrar uma forma de simular a acção do catalisador sobre uma mistura gasosa (reagentes, intermediários, produtos) nas condições experimentais. O método usado para resolver este problema deve permitir ao mesmo tempo a execução do trabalho em tempo útil e a obtenção de resultados de confiança.

Como já foi referido no sub-capítulo 2.4, o tratamento teórico dos elementos pertencentes aos metais de transição é bastante difícil devido ao elevado número de electrões presentes. Mesmo com o uso de pseudopotenciais, o número de electrões tratados é sempre superior aos existentes, por exemplo, num átomo de flúor. No entanto, os fenómenos de adsorção envolvem apenas um número limitado de átomos da superfície catalítica. Estes

pertencem essencialmente às primeiras camadas atómicas e à zona envolvente do sítio de adsorção. Para uma molécula pequena como o monóxido de carbono, cujo sítio preferencial para a adsorção é num topo (ver figura 1.8), apenas sofrem pequenas alterações os átomos da superfície em redor do sítio activo onde se encontra o adsorvido. Devido à particularidade da adsorção ser um fenómeno local é possível então tratar a superfície metálica através de um agregado constituído por apenas alguns átomos metálicos. Consegue-se então desta forma diminuir a complexidade do sistema de modo a ser possível o uso de um método de cálculo com qualidade. Assim, é possível a obtenção de resultados de confiança num intervalo de tempo razoável.

Sendo a superfície de cobre a mais estudada, quer experimentalmente quer teoricamente, o estudo realizado consistiu na interacção do metanol, dos intermediários e produtos de reacção com a superfície de cobre. Desta forma é possível um estudo comparativo dos resultados existentes na literatura e dos obtidos neste trabalho. Sendo o radical metoxilo uma espécie bastante estável quando adsorvida na superfície, existem muitos resultados experimentais de números de onda vibracionais e de parâmetros geométricos que descrevem o modo de adsorção. De modo a testar os métodos de cálculo empregues nos estudos teóricos de adsorção e mecanísticos, estudou-se inicialmente a adsorção do radical metoxilo nas superfícies de cobre, prata e ouro e compararam-se os resultados obtidos com os experimentais [167-168]. Estes encontram-se no sub-capítulo 3.2.

Após a escolha da estratégia computacional mais adequada para estes estudos de catálise heterogénea, foi também estudada a adsorção de outras espécies químicas. Os resultados obtidos para a adsorção do formato [169] encontram-se no sub-capítulo 3.3, para o dioximetileno [170,171] no sub-capítulo 3.4, para o radical formilo [172] no sub-capítulo 3.5 e para as espécies neutras, metanol e formaldeído, os resultados são apresentados no sub-capítulo 3.6. O modo de adsorção de outras espécies intermediárias e produtos da reacção de oxidação do metanol [173] é tratado no sub-capítulo 3.7. Além do estudo da forma como todas esta espécies são adsorvidas em superfícies metálicas, estudou-se também o modo como as reacções químicas ocorrem na superfície catalítica. Os resultados deste estudo [174] são apresentados no sub-capítulo 3.8.

Todos os cálculos foram efectuados com o pacote de programas da Gaussian Incorporation [207-209].

3.2 Adsorção do radical metoxilo

Nos estudos quânticos é conveniente ter uma ideia de qual será a estrutura da espécie em estudo. Normalmente recorre-se a dados existentes, experimentais ou teóricos, para a mesma espécie química ou para espécies que se assemelhem àquela em que estamos interessados. Existem na literatura dados experimentais para o CH_3O adsorvido em algumas superfícies metálicas. Um estudo realizado por Hofmann *et al.* [1] permitiu a obtenção de alguns parâmetros geométricos para a adsorção do radical metoxilo. Os autores propuseram que a distância entre o átomo de carbono e o de oxigénio deverá estar compreendida no intervalo 1,42 Å (-0,03/+0,10), a distância do átomo de oxigénio à superfície deverá ser de 1,32 ±0,05 Å e a do átomo de oxigénio aos átomos de cobre da superfície mais próximos será de 1,98±0.03 Å. A partir de estudos de XPD e de FT-RAIR chegou-se à conclusão de que o eixo C-O do radical metoxilo se encontra numa posição normal à superfície. Não existem dados referentes às distâncias entre o átomo de carbono e os átomos de hidrogénio e aos ângulos de ligação O-C-H.

De modo a ter uma ideia destes parâmetros referentes à geometria interna do CH_3O, figura 3.1, realizou-se um estudo do radical no vácuo. Usando a teoria dos funcionais de densidade (DFT) e o método híbrido de 3 parâmetros de Becke (B3) [210] com o funcional de correlação de Lee, Yang e Parr (LYP) [211] obtiveram-se os resultados apresentados na tabela 3.1.

CH_3O	C_1	C_{3v}
E_{tot} / a. u.	-115,052	-115,051
dist (CO) / Å	1,3676	1,3739
dist (CH_a) / Å	1,1102	1,1042
dist (CH_b) / Å	1,1031	1,1042
dist (CH_c) / Å	1,1031	1,1042
ang (OCH_a) / °	105,367	111,019
Ang (OCH_b) / °	113,728	111,019
Ang (OCH_c) / °	113,730	111,019
Ang(H_1OCH_2) / °	115,901	120,000
Ang(H_1OCH_3) / °	115,906	120,000

Tabela 3. 1. Energia de adsorção e geometria optimizada (B3LYP/6-31G) para o radical metoxilo na fase gasosa.**

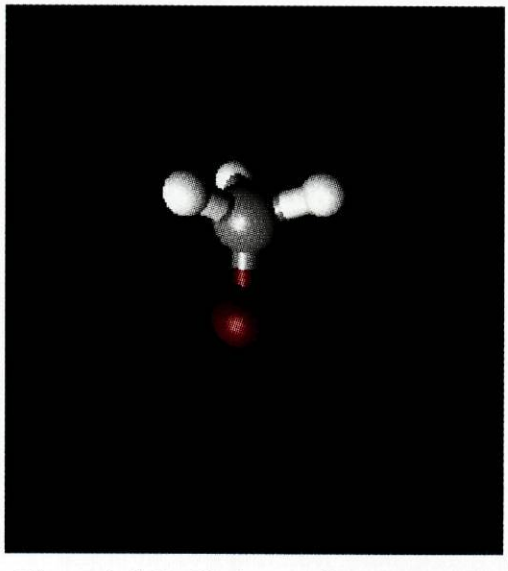


Figura 3. 1. Radical metoxilo.

Usou-se o método B3LYP atendendo a que estudos anteriores [210,212-216] mostraram que este método permite a obtenção de óptimos resultados quer para ângulos de ligação quer para distâncias inter-atómicas. Por outro lado, o método híbrido em questão mostrou-se como o método DFT mais adequado para o estudo de sistemas envolvendo metais de transição [216,217]. apesar de ter sido parametrizado para estudos termodinâmicos de pequenas moléculas à base de elementos do segundo período da tabela periódica (ver secção 2.2.4), Os testes realizados para a interacção do radical metoxilo com um pequeno agregado metálico mostram isso mesmo. Usando diversos métodos quânticos, estudou-se a geometria do radical metoxilo adsorvido num agregado constituído por 3 átomos de cobre. Os resultados são apresentados na tabela 3.2. A distância Cu-Cu, 2,551 Å, é proveniente de dados cristalográficos [218] e os restantes valores usados para definir a estrutura do CH_3O são os apresentados na tabela 3.1. Fixaram-se todos os parâmetros geométricos excepto as distâncias do átomo de oxigénio ao plano formado pelos três átomos metálicos e entre os átomos de carbono e oxigénio. Os onze electrões mais externos dos átomos de cobre foram tratados com uma base mínima enquanto que o efeito dos electrões do cerne foi considerado pelo pseudopotencial LANL de Hay e Wadt [219-221]. Os átomos não metálicos, hidrogénio, carbono e oxigénio, foram tratados com a base 6-31G**.

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

$$E_{ads}(z) = -\left[E_{tot,z}(M_nA) - E_{tot}(M_n) - E_{tot}(A)\right] \qquad 3.1$$

com $E_{tot,z}(M_nA)$ igual à energia total de A adsorvido num agregado M_n e z igual à distância de A à superfície definida pelo agregado M_n. $E_{tot}(M_n)$ e $E_{tot}(A)$ são as energias totais para o agregado metálico e para o adsorvido no vazio, respectivamente. Um valor negativo de E_{ads} significa que a adsorção é exotérmica.

No caso apresentado na tabela 3.2, M_n é igual a Cu_3, A é igual a CH_3O e z é a distância optimizada do átomo de oxigénio à superfície metálica. A qualidade do método de 3 parâmetros proposto por Becke está patente nos resultados obtidos. De facto, quando se comparam os valores obtidos por cálculo com os dados experimentais, obtém-se uma melhor concordância nos dois casos em que se usou o método B3 independentemente do funcional de correlação usado.

Cu_3OCH_3	HF	BLYP	B3P86	B3LYP	MP2	Experimental
E_{ads} / kJmol^{-1}	-161,1	-2632,2	-321,3	-305,5	-158,9	——
dist (Osup) / Å	1,5386	1,5256	1,4821	1,5037	1,5166	1,32 (±0,05)
dist (CO) / Å	1,3879	1,4367	1,4098	1,4171	1,4249	1,42 (-0,03/+0,10)

Tabela 3. 2. Energia de adsorção e valores optimizados das distâncias O-superfície metálica e C-O para o CH_3O adsorvido no agregado Cu_3 apresentado na figura 3.2.

Para todos os métodos testados, a distância do átomo de oxigénio do radical metoxilo à superfície metálica é bastante superior à proposta experimentalmente. Tal facto deve-se a uma má descrição da superfície de cobre por parte do agregado de três átomos. A distância entre os átomos de oxigénio e de carbono prevista pelo método de Hartree-Fock, HF [222,223], é muito menor do que o valor experimental, 1,42 Å. O valor calculado é próximo do obtido para o metoxilo livre na fase gasosa com o método B3LYP, tabela 3.1, e com o método rigoroso Gaussian-2 [175], G2, proposto por Pople *et al* [224]. Esta baixa sensibilidade do método de HF para o tratamento de fenómenos de adsorção química deve-se à não inclusão dos efeitos de correlação. De facto, com os métodos onde se consideram os efeitos de correlação, os resultados obtidos para o comprimento de ligação C-O são mais próximos do valor experimental. O método B3LYP é o que proporciona os melhores resultados e com um custo computacional inferior ao método de Moller-Plesset de segunda ordem, MP2 [225]. As energias de adsorção variam muito com o método usado. Com o método BLYP onde é usado o funcional de permuta Becke 88 [226] e o de correlação de Lee, Yang e Parr, obtém-se uma energia de adsorção absurda. A única explicação possível é a de que a parametrização do funcional de permuta B88 não serve para descrever átomos de elementos de transição.

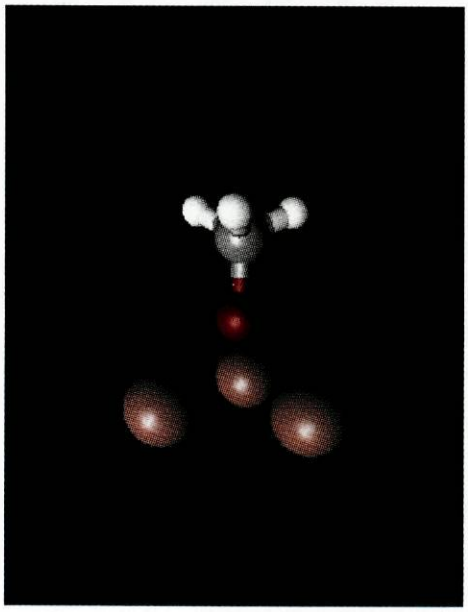


Figura 3. 2. Representação do sistema CH_3O-Cu_3.

Após a escolha do método de cálculo mais apropriado para o estudo de adsorção em superfícies metálicas, realizou-se o estudo de qual o número de átomos necessário para uma descrição razoável da superfície. Foi estudada a adsorção do CH_3O em agregados de cobre, prata e ouro compostos por um número variável de átomos metálicos. Apenas foi

optimizada a distância à superfície do CH_3O com simetria C_{3v} mantendo-se a geometria interna constante e com os valores apresentados na tabela 3.1. Os resultados obtidos para a distância do átomo de oxigénio à superfície metálica e para a energia de adsorção do radical em cobre, prata e ouro são apresentados na tabela 3.3.

Índice (111)	E_{ads} [a] (CH_3O em M_n) / kJmol^{-1}			d (O-M_n) / Å		
n	Cu_n	Ag_n	Au_n	Cu_n	Ag_n	Au_n
1 topo (1,0,0)	- 118,7	- 76,1	>0	1,882	2,060	2,135
7 topo (7,0,0)	- 155,5	- 103,3	- 5,185	1,937	2,131	2,288
2 ponte (2,0,0)	- 141,5	- 99,2	>0	1,558	1,693	1,841
7 ponte (4,3,0)	-192,1	-135,8	- 44,0	1,569	1,723	1,872
8 ponte (8,0,0)	- 155,5	- 104,9	- 17,2	1,565	1,722	2,130
3 cavidade (3,0,0)	- 310,4	- 240,5	- 164,2	1,506	1,651	1,830
6 cavidade (6,0,0)	- 109,2	- 71,61	- 18,9	1,524	1,688	2,089
4 hcp (3,1,0)	- 392,0	- 304,5	- 204,9	1,461	1,600	1,785
7 hcp (6,1,0)	- 200,7	- 144,9	- 59,6	1,509	1,646	1,811
7 hcp (4,3,0)	- 202,6	- 143,7	- 53,5	1,463	1,611	1,764
16 hcp (6,10,0)	- 212,6	- 158,5	- 108,4	1,536	1,690	1,846
19 hcp (6,10,3)	- 205,4	- 142,9	- 73,1	1,524	1,669	1,799
7 fcc (6,1,0)	- 228,8	-166,3	- 62,6	1,478	1,650	1,786
7 fcc (4,3,0)	- 231,1	- 169,2	- 74,1	1,462	1,600	1,763
16 fcc (6,10,0)	- 290,4	- 220,2	-126,4	1,446	1,588	1,830
19 fcc (6,10,3)	-238,3	- 166,0	- 89,7	1,471	1,622	1,763

Tabela 3. 3. Energia de adsorção e distância optimizada para o CH_3O adsorvido nas superfícies (111) de cobre, prata e ouro. A primeira coluna mostra o número de átomos metálicos em cada camada e o tipo de sítio de adsorção para cada um dos agregados metálicos apresentados na figura 3.3.

A figura 3.3 mostra a forma e dimensão dos agregados metálicos usados para descrever a superfície com o índice de Miller (111). Novamente foi usada uma base mínima para tratar os 11 electrões mais externos (4s,3d) dos átomos metálicos enquanto que os das camadas mais internas foram tratados com o pseudopotencial de Hay e Wadt [219-221]. Tal como realizado no estudo anterior, os agregados utilizados foram seleccionados como porções da superfície ideal (111) de cobre, prata e ouro. As distâncias metal-metal usadas são as encontradas por estudo cristalográfico. A distância cobre-cobre é a referida anteriormente, 2.551 Å, a prata-prata é 2.888 Å e a ouro-ouro é igual a 2.883 Å [218].

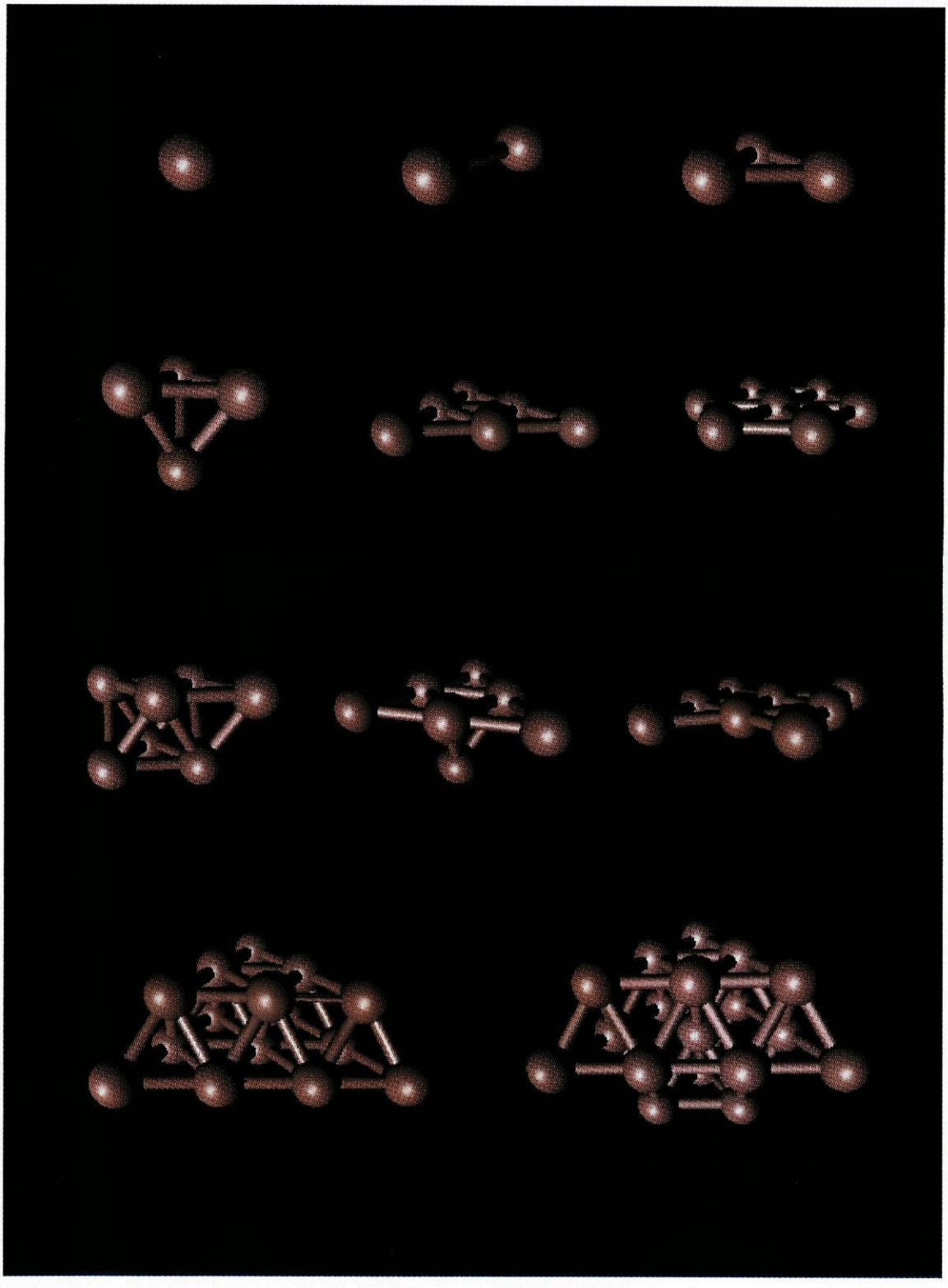


Figura 3. 3. Agregados metálicos com tamanho e forma distintas usados para o estudo sobre a variação da energia de adsorção e da distância do radical à superfície.

Os resultados obtidos mostram que a energia de adsorção varia consideravelmente com o sítio de adsorção. Pode-se ainda concluir neste estudo preliminar que há uma clara preferência pela adsorção em cavidades. Comparando as energias para a adsorção em cavidades verifica-se apenas uma pequena variação entre os agregados constituídos por 7 e 19 átomos metálicos. No caso do cobre, a variação na E_{ads} é de 5 $kJmol^{-1}$ para a cavidade hcp e de 10 $kJmol^{-1}$ para a cavidade fcc. No caso da prata as variações são ainda mais pequenas, de 2 $kJmol^{-1}$ e 3 $kJmol^{-1}$ para a adsorção do metoxilo em cavidades hcp e fcc, respectivamente. Para o ouro, os resultados obtidos são menos coerentes. A grande diferença verificada entre os resultados obtidos para n igual a 7 e a 19 com os obtidos para n igual a 16 (tabela 3.3) deve-se essencialmente ao facto do sistema com n ímpar ser de camada fechada e do sistema com n par ser de camada aberta. Também o facto da base de funções usada para descrever os átomos metálicos ser fraca deve ser tomado em conta. Para sistemas de camada fechada os resultados são bons como se pode verificar na tabela 3.2. Deste estudo transparece a ideia de que as diferenças entre os resultados onde foi usado um agregado com 7 átomos metálicos e onde foi usado um agregado de 19 átomos metálicos não parecem justificar o uso do agregado maior. A principal razão advém do facto do número de funções de base usadas num cálculo onde a superfície é simulada por um agregado de 19 átomos metálicos ser muito maior que no caso de um agregado de 7 átomos. Por exemplo, o número de funções de base nos cálculos com o agregado mais pequeno é de 106 enquanto que no caso em que n=19 o número de funções de base é 214.

Usando os dois agregados constituídos por sete átomos de cobre, com as formas apresentadas na figura 3.4, estudou-se a adsorção do radical metoxilo nas posições de topo, ponte e cavidade. Devido à semelhança nas energias de adsorção para o radical metoxilo colocado sobre uma

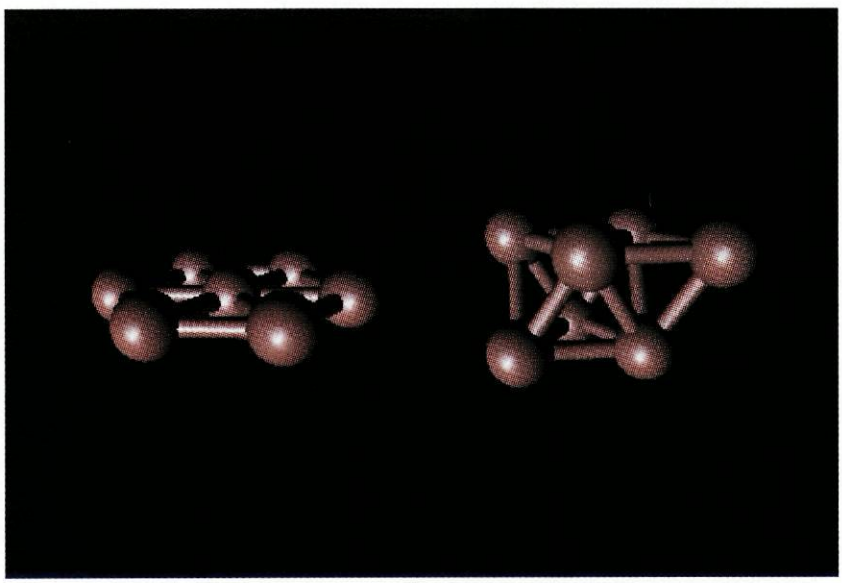


Figura 3. 4. Agregados Cu_7 usados para a representação dos sítios de adsorção em topo, ponte e em cavidades da superfície Cu (111).

cavidade hcp e sobre a cavidade fcc, realizaram-se apenas cálculos para a adsorção nesta última. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 3.4. A distância do oxigénio à superfície e a inclinação do eixo C-O do radical em relação à normal à superfície foram optimizadas. Para os outros parâmetros geométricos foram fixados os valores obtidos para a optimização total do sistema CH_3O-Cu, com simetria C_{3v}; os comprimentos de ligação C-O e C-H tomaram os valores de 1,3684 Å e 1,1046 Å, respectivamente, enquanto que o ângulo O-C-H tomou o valor de 113,6°.

Cu_7 (111) eixo C-O	Topo normal	Topo inclinado	Ponte normal	Ponte inclinado	Cavidade normal	Resultados experimentais
E_{ads} / kJmol^{-1}	-156	-177	-192	-200	-231	——
dist (OCu) / Å	1,94	1,98	1,57	1,60	1,46	1,32[a]
q_O (Mulliken) / u. a.	-0,70	-0,67	-0,74	-0,72	-0,77	——
q_{sup} (Mulliken) / u. a.	0,60	0,56	0,55	0,55	0,93	——
υ_{assim} (CH_3) / cm^{-1}	2823	2841	2868	2867	2847	2888[b]
υ_{sim} (CH_3) / cm^{-1}	2799	2750	2828	2828	2830	2808[b]
δ_{assim} (CH_3) / cm^{-1}	1432	1441	1459	1459	1471	1464[b]
δ_{sim} (CH_3) / cm^{-1}	1428	1420	1471	1450	1424	1435[b]
υ (CO) / cm^{-1}	1173	1126	1200	1200	1215	1039[b]
ρ CH_3) / cm^{-1}	1130	1104	1155	1154	1133	1150[b]
υ (CuO) / cm^{-1}	360	409	364	364	350	328[b]

Tabela 3. 4. Valores optimizados de alguns parâmetros geométricos e energéticos para a adsorção do radical metoxilo nos sítios de adsorção em topo, ponte e cavidade. São também apresentados resultados de cargas de Mulliken e números de onda vibracionais (ver Apêndice A1). [a]Valores experimentais de difracção fotoelectrónica [1]. [b]Valores experimentais de EELS [2].

Os resultados obtidos mostram que o radical metoxilo adsorve em todos os sítios de adsorção considerados. Como já tinha sido observado anteriormente, o metoxilo é adsorvido mais favoravelmente em cavidades da superfície (111) de cobre sendo a posição de topo a que menos estabiliza o radical CH_3O. As distâncias do átomo de oxigénio à superfície são de 1,98, 1,60 e 1,46 Å, respectivamente, para a adsorção num topo, numa ponte e em cavidades. Foram igualmente calculadas as cargas no átomo de oxigénio e na superfície e também os números de onda para o CH_3O adsorvido. As cargas obtidas mostram que a superfície metálica é responsável pela doação de carga electrónica para o adsorvido sendo a maior parte desta carga proveniente dos átomos de cobre mais próximos do sítio onde ocorre

a adsorção. Os números de onda vibracionais obtidos estão de acordo com os resultados experimentais. Estes foram calculados a partir das segundas derivadas analíticas da energia sendo o mesmo processo usado ao longo do trabalho aqui descrito. Para todos os casos o modo de *stretching* Cu-O varia no intervalo 350-364 cm^{-1}, excepto para a adsorção do CH_3O num topo com o eixo C-O afastado da normal à superfície. Estes valores são bastante próximos do valor obtido experimentalmente, o que evidencia a qualidade do método para estudos de adsorção em superfícies de metais de transição. O número de onda correspondente ao modo de *stretching* C-O do radical é bastante superior ao valor obtido experimentalmente para todos os sítios de adsorção estudados. A razão principal provém do uso do valor de 1,368 Å obtido teoricamente para o comprimento de ligação C-O, em vez do valor experimental de 1,42 Å. Os valores calculados para os números de onda do CH_3O adsorvido numa cavidade, usando uma distância C-O de 1,368 Å, são comparados na tabela 3.5 com os números de onda vibracionais calculados a partir dos comprimentos de ligação C-O obtidos experimentalmente, 1.42 Å , e por optimização da ligação C-O, 1,396 Å.

	Calculado			Experimental
dist (CO) / Å	1,368	1,396	1,42	1,42 (-0,03/+0,10)[a]
υ_{assim} (CH_3) / cm^{-1}	2847	2895	2891	2888[b]
υ_{sim} (CH_3) / cm^{-1}	2830	2835	2831	2808[b]
δ_{assim} (CH_3) / cm^{-1}	1471	1490	1480	1464[b]
δ_{sim} (CH_3) / cm^{-1}	1424	1458	1436	1435[b]
ρ (CH_3) / cm^{-1}	1133	1146	1125	1150[b]
υ (CO) / cm^{-1}	1215	1124	1021	1039[b]
υ (CuO) / cm^{-1}	350	351	321	328[b]

Tabela 3. 5. Comparação dos números de onda vibracionais calculados impondo uma distância de 1,368 Å, de 1,42 Å (valor experimental para a distância C-O) com os obtidos usando o valor optimizado de 1,396 Å. A distância do átomo de oxigénio à superfície permanece praticamente inalterada com a optimização do comprimento de ligação C-O. [a]Valores experimentais de difracção fotoelectrónica [1]. [b]Valores experimentais de EELS [2].

Quando se usa o valor optimizado por cálculo teórico, 1,396 Å, para o comprimento de ligação C-O, verifica-se uma melhoria considerável nos números de onda para os modos de *stretching* C-O e Cu-O. Uma melhoria ainda mais acentuada é verificada no caso em que se usa o valor experimental do comprimento de ligação C-O.

A variação da energia de adsorção com a inclinação do eixo C-O do radical é apresentada na figura 3.5. Os parâmetros geométricos do CH_3O foram mantidos constantes e com os valores da tabela 3.4.

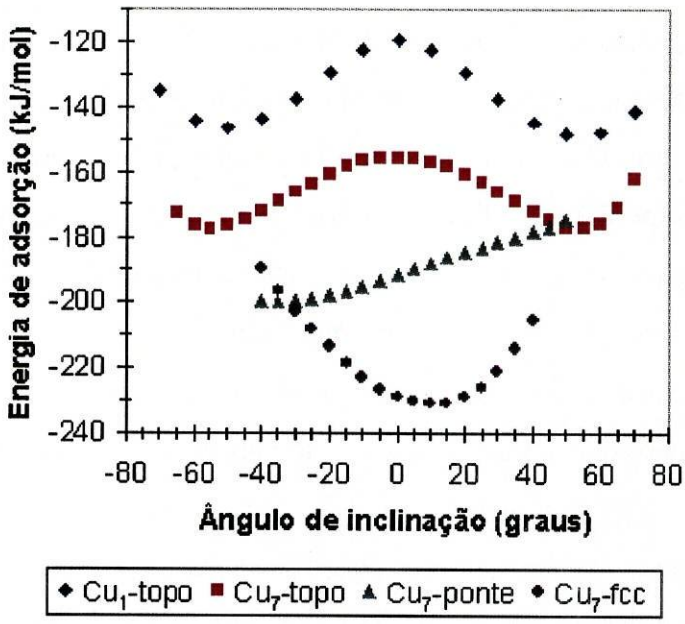


Figura 3. 5. Comparação do efeito de inclinação do eixo C-O na energia de adsorção do radical metoxilo nas posições de topo, ponte e cavidade fcc da superfície (111) de cobre.

O radical metoxilo é adsorvido preferentemente nas cavidades da superfície de cobre com o eixo C-O praticamente normal à superfície. O ângulo de inclinação é bastante pequeno devido a efeitos estereoquímicos causados pela proximidade dos átomos de hidrogénio do grupo metilo à superfície. Para a adsorção do metoxilo nas posições de topo e de ponte, o eixo C-O do radical encontra-se afastado da normal à superfície de 53° e 40°, respectivamente. Na figura 3.5, os valores negativos para o ângulo de inclinação referem-se à aproximação de um átomo de hidrogénio à superfície enquanto que os valores positivos são referentes à aproximação de dois átomos de hidrogénio. O aumento na energia de adsorção é de 21 $kJmol^{-1}$ para a adsorção num topo e de 8 $kJmol^{-1}$ para a adsorção numa ponte. Esta maior estabilização do metoxilo com o eixo C-O inclinado deve-se provavelmente à maior distância do átomo de oxigénio, e consequentemente dos átomos de hidrogénio, à superfície. Na figura 3.5 é também apresentada a variação da energia de adsorção com o ângulo Cu-O-C para o sistema $Cu\text{-}OCH_3$. O efeito observado é semelhante ao obtido para a adsorção no agregado de 7 átomos, notando-se apenas um ganho maior na energia de adsorção para o sistema $Cu\text{-}OCH_3$. Apesar da grande distância do átomo de oxigénio do radical à posição de topo, a diferença deve-se provavelmente ao facto de ocorrer interacção dos átomos de hidrogénio com a superfície no caso do agregado de 7 átomos.

Os resultados apresentados mostram que no estudo da adsorção do radical metoxilo é necessária a optimização dos parâmetros geométricos internos do CH_3O para a obtenção de resultados de qualidade.

Devido ao papel importante do radical metoxilo na oxidação do metanol em superfícies de metais de transição, foram aplicadas as técnicas de estudo optimizadas anteriormente no estudo da adsorção do radical metoxilo nas superfícies de cobre, prata e ouro. O nosso interesse no estudo das propriedades de adsorção do radical metoxilo nestas superfícies deve-se ao facto de o cobre ser usado como catalisador na produção de metanol a partir do gás de síntese, da prata ser usada como catalisador na produção de formaldeído a partir do metanol, bem como à ausência de resultados experimentais na literatura para a adsorção e reacção do metanol em superfícies de ouro. Por outro lado, este estudo permite descrever o comportamento do radical metoxilo ao longo do grupo do cobre.

Nas tabelas 3.6, 3.7 e 3.8 apresentam-se os resultados obtidos para a energia de adsorção, geometria, cargas e números de onda vibracionais para o radical metoxilo adsorvido em cobre, prata e ouro, respectivamente. Cada uma destas superfícies foi simulada com os agregados apresentados na figura 3.4. A geometria do radical metoxilo foi totalmente optimizada, à excepção do comprimento de ligação C-H para o qual se usou o valor de 1,1046 Å anteriormente referido dado ter-se verificado que as variações neste parâmetro são muito pequenas. Usou-se o valor de 1,1046 Å referido anteriormente. Em todos os cálculos realizados ao longo deste trabalho consideraram-se fixas as distâncias metal-metal de modo a que a estrutura do agregado simule a de uma superfície metálica infinita. Se a estrutura do agregado fosse optimizada, este adquiriria uma forma esférica e com as propriedades de um metal na fase gasosa. Num trabalho muito recente foi verificado que a relaxação da primeira camada de um agregado muito grande de átomos de platina provoca um deslocamento insignificante dos átomos da superfície [227].

Para a adsorção na superfície de cobre (tabela 3.6) o valor calculado para a distância entre o átomo de oxigénio do radical metoxilo e o(s) átomo(s) de cobre mais próximo(s) do sítio de adsorção permanece praticamente constante em todos os casos. Apesar desta observação, a distância do átomo de oxigénio à superfície metálica para o metoxilo adsorvido num topo é muito superior à verificada para os outros sítios de adsorção. A distância do radical metoxilo à superfície é bastante superior ao valor obtido experimentalmente (1,32±0,05 Å) [1] para a superfície (111) de cobre. O valor calculado que mais se aproxima do valor experimental foi o obtido para a adsorção do CH_3O em cavidades (≈ 1,46 Å). Witko et al. [2,176] obtiveram, por *ab initio* HF, um valor de 1,47 Å para esta distância. Este resultado foi obtido usando um agregado metálico bastante grande

(25 átomos) para simular a superfície de cobre. A razão para a diferença observada entre os valores calculados teoricamente e o experimental parece dever-se à não consideração dos efeitos de relaxação dos átomos junto aos sítios de adsorção. Através de um estudo de difracção fotoelectrónica verificou-se um deslocamento dos átomos da superfície de 0,07±0,05 Å na direcção do átomo de oxigénio (normal à superfície) e de 0,00±0,05 Å na direcção xy (paralela à superfície). Por isso o valor obtido teoricamente não pode ser comparado directamente com o valor obtido no estudo de difracção fotoelectrónica.

A energia de adsorção é maior para a cavidade fcc. Para as posições em topo e ponte, a energia de adsorção aumenta com a inclinação do eixo C-O do radical em relação à normal à superfície. O máximo verificado na energia de adsorção num topo é atingido quando o ângulo de inclinação do eixo C-O do radical é de 53,1° e numa ponte quando o eixo C-O se encontra desviado de 30,1° da normal à superfície. Para a adsorção nas cavidades, o efeito de estabilização com a inclinação do eixo C-O só se verifica para ângulos pequenos.

Cu(111) **Eixo C-O**	Topo Normal	Topo inclinado	Ponte normal	Ponte Inclinado	Hcp normal	Fcc normal	Resultados Experimentais
E_{ads} / kJmol^{-1}	-155,6	-177,0	-196,4	-202,7	-210,6	-241,4	——
dist (Osup) / Å	1,937	1,977	1,568	1,590	1,461	1,457	1,32±0,05[a]
dist (OCu) / Å	1,937	1,977	2,021	2,039	2,075	2,072	1,98±0,03[a]
dist (CO) / Å	1,375	1,368	1,405	1,411	1,413	1,406	1,42 (-0,03/+0,10)[a]
ang (OCH) / °	113,1	113,6	111,6	111,6	111,1	111,3	——
ang (COCu) / °	0,0	53,1	0,0	30,1	0,0	0,0	0,0[b,c]
$q_{adsorvido}$ (NPA) / u. a.	-0,82	-0,77	-0,75	-0,73	-0,74	-0,76	——
υ_{assim} (CH_3) / cm^{-1}	2830	2840	2881	2868	2891	2884	2888[d]/2922[d]
υ_{assim} (CH_3) / cm^{-1}	2830	2821	2877	2885	2889	2883	——
υ_{sim} (CH_3) / cm^{-1}	2808	2749	2829	2825	2833	2831	2818[c]/2808[d]
δ_{assim} (CH_3) / cm^{-1}	1440	1441	1456	1448	1458	1460	1464[d]
δ_{assim} (CH_3) / cm^{-1}	1439	1374	1450	1455	1458	1453	——
δ_{sim} (CH_3) / cm^{-1}	1442	1421	1446	1441	1444	1447	1435[d]
ρ (CH_3) / cm^{-1}	1125	1106	1147	1141	1144	1148	1150[d]
ρ (CH_3) / cm^{-1}	1124	1078	1135	1135	1150	1148	——
υ (CO) / cm^{-1}	1156	1134	1098	1064	1075	1101	1036[c]/1039[d]
υ (OCu) / cm^{-1}	358	408	360	370	355	360	328[d]

Tabela 3. 6. Valores optimizados de alguns parâmetros geométricos e energéticos para a adsorção do radical metoxilo nos sítios de adsorção em topo, ponte e cavidades hcp e fcc. São também apresentados resultados da carga total e de números de onda do adsorvido. [a]Valores experimentais de difracção fotoelectrónica [1]. [b]Valores experimentais de XPD [3]. [c]Valores experimentais de FT-RAIR [4]. [d]Valores experimentais de EELS [2].

Uma inclinação grande origina uma destabilização acentuada. A variação da energia de adsorção com a inclinação do eixo C-O do CH_3O adsorvido na superfície (111) de cobre é ilustrada na figura 3.6. Os valores obtidos são ligeiramente diferentes dos apresentados na figura 3.5, devido à optimização de mais parâmetros geométricos no presente caso.

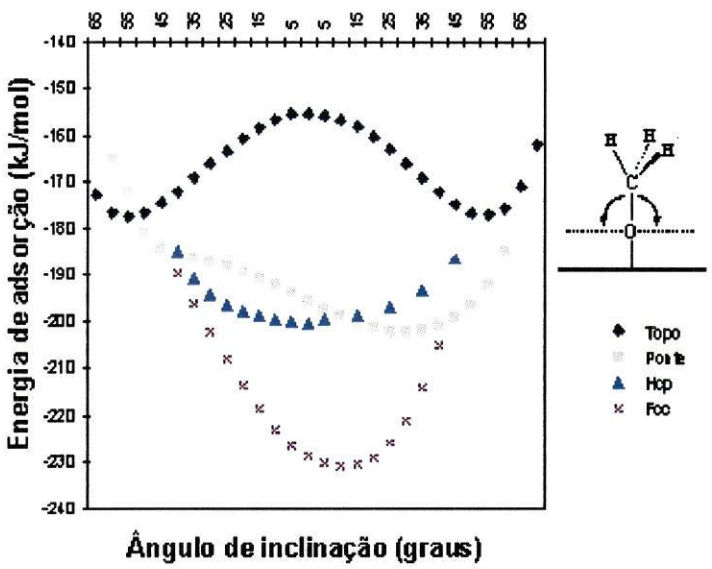


Figura 3. 6. Comparação do efeito de inclinação do eixo C-O na energia de adsorção do radical metoxilo nas posições de topo, ponte e cavidades hcp e fcc da superfície (111) de cobre.

Para a adsorção num topo, os resultados registados na figura 3.6 mostram que o efeito de estabilização atinge um valor máximo quando o eixo C-O se encontra 55° afastado da perpendicular à superfície. As diferenças são mínimas entre a aproximação à superfície do grupo metilo com um ou dois átomos de hidrogénio sendo a estabilização de ≈20 $kJmol^{-1}$. Para a adsorção numa ponte e numa cavidade fcc só há estabilização na energia se a inclinação ocorrer com dois átomos de hidrogénio a aproximarem-se da superfície. A estabilização é muito baixa: 8 $kJmol^{-1}$ para a adsorção numa ponte e 2 $kJmol^{-1}$ para a adsorção numa cavidade fcc sendo a inclinação do eixo C-O de 30° e 10°, respectivamente. Para a cavidade hcp o efeito de inclinação é sempre destabilizante. A geometria do radical metoxilo, com simetria C_{3v}, é muito diferente da dos outros sítios de adsorção quando a adsorção é feita directamente sobre um átomo de cobre. A distância do átomo de oxigénio ao átomo de carbono é de 1,375 Å e 1,368 Å para uma adsorção normal e inclinada do CH_3O num topo. Nos outros sítios de adsorção esta distância tem valores compreendidos no intervalo 1,395-1,414 Å. O comportamento diferenciado do metoxilo adsorvido directamente sobre um átomo metálico da superfície também se manifesta no valor do ângulo O-C-H, sendo nesta conformação de 113° enquanto que para a adsorção em pontes e cavidades é de 111°. Estes resultados justificam de certa forma o motivo de uma energia de adsorção mais baixa para a adsorção nas posições de topo, pois o radical tem um carácter muito semelhante ao metoxilo na fase gasosa. Pode-se afirmar que não são sentidos os

efeitos da adsorção nesta posição.

As cargas totais e atómicas obtidas com a NPA [228] são muito semelhantes para todos os sítios de adsorção estudados. Na tabela 3.6 são apresentados apenas os valores totais das cargas no adsorvido. As cargas atómicas NPA para os átomos de hidrogénio são positivas. As cargas atómicas no átomo de oxigénio e de carbono são sempre negativas em todos os sítios de adsorção e o mesmo acontece com a carga total no adsorvido com um valor de cerca de 0,75 *e*.

Os números de onda vibracionais estão de acordo com os valores obtidos experimentalmente (tabela 3.6). Os números de onda envolvendo o grupo CH_3 praticamente não variam com o sítio onde ocorre a adsorção tal como já tinha sido verificado com o estudo anterior (tabela 3.4). Quando se comparam os resultados experimentais com os calculados teoricamente observa-se que a concordância é maior para o caso da adsorção numa cavidade. Estes dados corroboram os resultados experimentais que propunham este sítio como sendo o mais provável para a adsorção do metoxilo. Witko e colaboradores [2] atribuíram a banda EELS observada a 2888 cm^{-1} ao *overtone* $2\delta_{assim}(CH_3)$ e a banda a 2922 cm^{-1} ao modo normal de *stretching* assimétrico $\upsilon_{assim}(CH_3)$. O nosso trabalho aponta para um outro tipo de vibrações. A banda a 2888 cm^{-1} deve-se ao *stretching* anti-simétrico do grupo metilo, $\upsilon_{assim}(CH_3)$, enquanto que a banda a 2922 cm^{-1} surge a partir da deformação assimétrica do grupo CH_3 sendo por isso um *overtone*. Esta última atribuição é baseada no facto do modo $\delta_{assim}(CH_3)$ calculado ter um valor de 1460 cm^{-1}. Os números de onda calculados para o modo $\upsilon_{assim}(CH_3)$ são muito próximos sendo esta a razão para a observação experimental de uma só banda para esta vibração. O mesmo acontece para os dois $\delta_{assim}(CH_3)$ e para os dois $\rho(CH_3)$ calculados, o que leva à observação experimental de apenas uma banda para cada caso. Devido à diferença na geometria do radical metoxilo adsorvido quando na posição de topo, os números de onda vibracionais calculados para este sítio de adsorção são diferentes. O menor comprimento da ligação C-O origina um número de onda maior do que o calculado nas outras posições de adsorção.

O comportamento do radical metoxilo adsorvido na superfície de prata é semelhante ao observado para a superfície de cobre. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 3.7. Quando se comparam os resultados da tabela 3.7 com os obtidos na superfície de cobre verifica-se que a energia de adsorção é mais baixa no caso da prata e que as distâncias do átomo de oxigénio do CH_3O à superfície são mais baixas. De novo, o sítio de adsorção que

estabiliza mais eficientemente o radical metoxilo é a cavidade fcc. Também no caso da adsorção nas posições de topo e de ponte, a inclinação do eixo C-O é favorável sendo o máximo na energia de adsorção atingido, respectivamente, para um ângulo de 55,3° e de 30,2°. A variação da energia de adsorção com a inclinação do eixo C-O do radical metoxilo adsorvido na prata é ilustrada na figura 3.7.

Ag(111) Eixo (C-O)	Topo normal	Topo inclinado	Ponte normal	Ponte inclinado	Hcp normal	Fcc Normal	Resultados experimentais
E_{ads} / kJmol^{-1}	-103,3	-124,8	-138,1	-144,7	-151,0	-178,5	——
dist (Osup) / Å	2,141	2,177	1,720	1,746	1,614	1,586	——
dist (OAg) / Å	2,141	2,177	2,247	2,267	2,321	2,302	——
dist (CO) / Å	1,372	1,365	1,401	1,406	1,409	1,404	——
ang(OCH) / °	113,4	113,7	112,0	112,2	111,7	111,8	——
ang(COAg) / °	0,0	55,3	0,0	30,2	0,0	0,0	0,0[a]
$q_{adsorvido}$ (NPA)/ u. a.	-0,81	-0,73	-0,74	-0,72	-0,73	-0,75	——
υ_{assim} (CH_3) / cm^{-1}	2820	2835	2868	2853	2874	2871	——
υ_{assim} (CH_3) / cm^{-1}	2820	2757	2859	2872	2869	2870	——
υ_{sim} (CH_3) / cm^{-1}	2804	2803	2820	2819	2823	2825	2792[a]
δ_{assim} (CH_3) / cm^{-1}	1435	1427	1452	1448	1454	1456	——
δ_{assim} (CH_3) / cm^{-1}	1435	1377	1444	1450	1453	1447	——
δ_{sim} (CH_3) / cm^{-1}	1440	1410	1441	1440	1440	1440	1432[a]
ρ (CH_3) / cm^{-1}	1116	1092	1136	1135	1132	1138	——
ρ (CH_3) / cm^{-1}	1115	1074	1119	1123	1137	1132	——
υ (CO) / cm^{-1}	1144	1121	1082	1057	1061	1081	1048[a]
υ (OAg) / cm^{-1}	305	354	286	286	267	281	——

Tabela 3. 7. Valores optimizados de alguns parâmetros geométricos e energéticos para a adsorção do CH_3O nos sítios de adsorção em topo, ponte e cavidades hcp e fcc. São também apresentados resultados da carga total e dos modos normais de vibração do adsorvido. [a]Valores experimentais de RAIRS [5].

Nas cavidades, a situação mais favorável para ocorrer a adsorção é com o eixo C-O perpendicular à superfície. A razão principal para este comportamento deve-se à menor distância à superfície para o radical adsorvido nas cavidades e também aos efeitos estereoquímicos causados. Tal como no cobre, a distância entre os átomos de carbono e de oxigénio é mais pequena para a adsorção num topo, cerca de 1,37 Å, do que para os outros sítios de adsorção, 1,40-1,41 Å. As cargas NPA são também semelhantes às calculadas para a adsorção na superfície de cobre.

Na tabela 3.7 também são apresentados os números de onda vibracionais para a adsorção do metoxilo na prata. Os resultados experimentais existentes são em menor número do que o verificado com a superfície Cu (111). A ausência de bandas assimétricas nos estudos de RAIRS significam que o radical metoxilo se encontra numa posição aproximadamente perpendicular à superfície. Os números de onda calculados para o modo de vibração C-O são semelhantes ao valor obtido experimentalmente. O mesmo acontece com os modos $\upsilon_{sim}(CH_3)$ e $\delta_{sim}(CH_3)$. Quando se compara os resultados obtidos para a adsorção do metoxilo em prata com os obtidos para a adsorção em cobre podemos inferir que a distância C-O calculada deve ser muito próximo do valor real para este comprimento de ligação. O modo de *stretching* υ(OAg) cai no intervalo 267-286 cm^{-1} Os valores obtidos para a adsorção numa posição de topo, tal como acontecia com o cobre, são distantes dos números de onda calculados para os sítios de adsorção em ponte e nas cavidades.

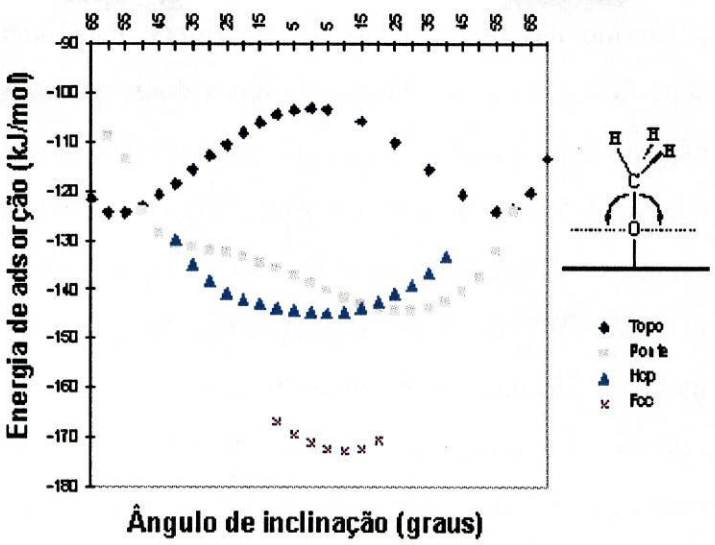


Figura 3. 7. Comparação do efeito de inclinação do eixo C-O na energia de adsorção do radical metoxilo nas posições de topo, ponte e cavidades hcp e fcc da superfície (111) de prata.

Para a superfície de ouro (tabela 3.8), a adsorção do CH_3O numa ponte é semelhante em termos de energia à adsorção numa cavidade hcp. A distância do átomo de oxigénio à superfície é maior do que a verificada para o radical

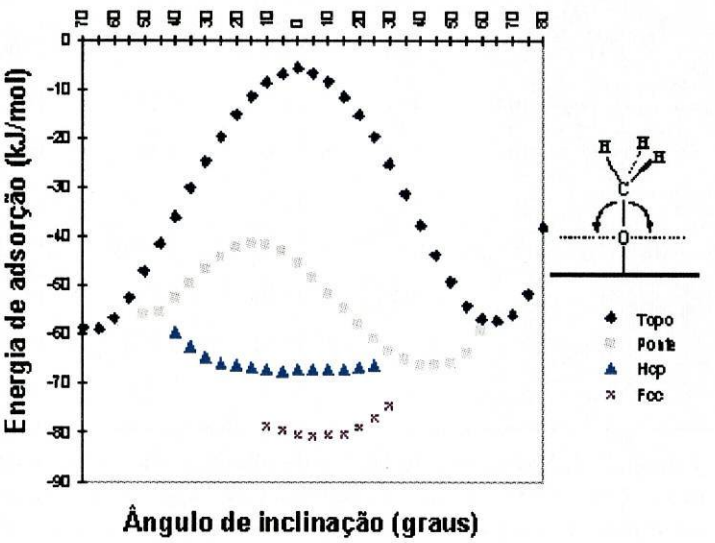


Figura 3. 8. Comparação do efeito de inclinação do eixo C-O na energia de adsorção do radical metoxilo nas posições de topo, ponte e cavidades hcp e fcc da superfície (111) de ouro.

adsorvido nas duas superfícies anteriores. Esta interacção mais fraca do radical com a superfície provoca a diminuição dos valores da energia de adsorção. Como anteriormente exposto para o caso da adsorção nas superfície de cobre e prata, a inclinação favorável do eixo C-O do radical em termos de energia de adsorção, ocorre devido à maior distância O-superfície. No caso da superfície Au (111), a maior distância à superfície causa uma maior inclinação do eixo C-O. A posição de adsorção mais estável num topo é com o eixo C-O inclinado de 63,7° e de 46,3° para a adsorção numa ponte. A inclinação do eixo C-O estabiliza o radical metoxilo em ≈ 50 $kJmol^{-1}$ (figura 3.8) para a adsorção num topo e em mais de 20 $kJmol^{-1}$ para a adsorção numa ponte. A carga transferida da superfície metálica para o adsorvido é de ≈ 0,6 *e* sendo inferior à verificada para as outras duas superfícies.

Au(111) eixoC-O	Topo normal	Topo Inclinado	Ponte normal	Ponte inclinado	Hcp normal	Fcc normal	Resultados experimentais
E_{ads} / $kJmol^{-1}$	-6,9	-56,9	-45,4	-67,9	-66,1	-85,4	——
dist (Osup) / Å	2,287	2,294	1,869	1,925	1,756	1,759	——
dist (OAu) / Å	2,287	2,294	2,359	2,419	2,420	2,422	——
dist (CO) / Å	1,368	1,361	1,401	1,412	1,410	1,408	——
ang (OCH) / °	113,1	113,6	111,8	111,9	111,4	111,4	——
ang (COAu) / °	0,0	63,7	0,0	46,3	0,0	0,0	——
$q_{adsorvido}$ (NPA) /u a.	-0,66	-0,59	-0,63	-0,57	-0,62	-0,65	——
υ_{assim} (CH_3) / cm^{-1}	2812	2840	2871	2851	2879	2874	——
υ_{assim} (CH_3) / cm^{-1}	2811	2740	2864	2839	2868	2877	——
υ_{sim} (CH_3) / cm^{-1}	2804	2806	2822	2801	2820	2826	——
δ_{assim} (CH_3) / cm^{-1}	1331	1413	1432	1454	1445	1450	——
δ_{assim} (CH_3) / cm^{-1}	1332	1344	1448	1434	1451	1442	——
δ_{sim} (CH_3) / cm^{-1}	1415	1373	1430	1428	1432	1437	——
ρ (CH_3) / cm^{-1}	820	1065	1109	1134	1126	1122	——
ρ (CH_3) / cm^{-1}	821	1039	1086	1113	1102	1082	——
υ (CO) / cm^{-1}	1117	1110	1050	1011	1046	1062	——
υ (OAu) / cm^{-1}	266	347	281	308	275	303	——

Tabela 3. 8. Valores optimizados de alguns parâmetros geométricos e energéticos para a adsorção do radical metoxilo nos sítios de adsorção em topo, ponte e cavidades hcp e fcc. São também apresentados resultados da carga total e de números de onda vibracionais do adsorvido.

Os números de onda vibracionais são muito parecidos com os calculados para a superfície de prata. Como não existem na literatura trabalhos sobre a adsorção do radical

CH_3O em superfícies de ouro, os resultados obtidos neste trabalho são a única informação disponível. Os resultados apontam para uma geometria de adsorção muito semelhante à proposta para o cobre e para a prata excepto no que diz respeito à distância do adsorvido à superfície. A diminuição, ao longo do grupo, do número de onda associado ao modo de *stretching* C-O aponta no sentido do fortalecimento da ligação. Assim, o valor proposto para o comprimento da ligação C-O aquando da adsorção em cobre, 1.42 Å, deve diminuir ao longo do grupo. Contrariamente, o aumento ao longo do grupo do valor do número de onda associado ao modo de *stretching* O-M aponta no sentido do enfraquecimento da ligação. Esta observação está de acordo com as energias de adsorção propostas.

A ligação à superfície parece ter um carácter iónico. Uma das formas de comprovar esta afirmação é através das cargas presentes nos átomos. Nos casos estudados, a carga total no adsorvido mostra uma deslocalização bastante grande para o adsorvido. Uma outra técnica bastante usada foi proposta por Bagus *et al.* [229-233] onde se considera a derivada da variação do momento dipolar com a distância do adsorvido à superfície metálica. Esta técnica é baseada num modelo muito simples e explicado em seguida. Para uma molécula representada por duas cargas pontuais $+q$ e $-q$ com a carga negativa posicionada no eixos dos z, o momento dipolar é $\mu_z=-q\times l$, onde l é a distância entre as duas cargas pontuais. Para uma molécula completamente iónica e com carga q=1, a derivada do momento dipolar em relação à distância do adsorvido à superfície, $d\mu/dl$, tem um valor de –1 e com um comportamento rectilíneo. Aplicando esta ideia aos sistemas aqui estudados, um valor elevado para o declive e um valor muito baixo para a curvatura, $d^2\mu/dl^2$, serão devidos a uma ligação com um carácter maioritariamente iónico. A variação da

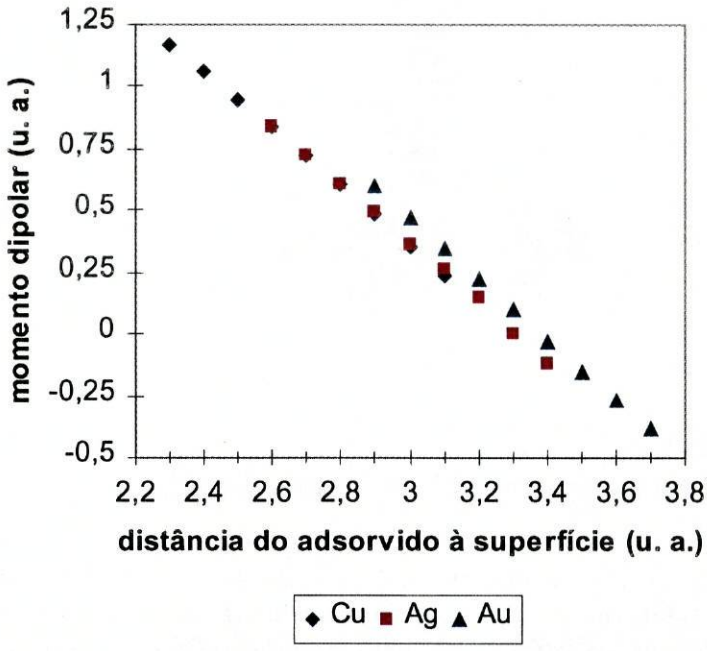


Figura 3. 9. Variação do momento dipolar calculado para o radical metoxilo, adsorvido em cavidades fcc das superfícies de cobre, prata e ouro, em função da distância do átomo de oxigénio do adsorvido à superfície.

componente do momento dipolar normal à superfície para o metoxilo adsorvido nas cavidades fcc das superfície de cobre, prata e ouro em função da distância do átomo de oxigénio é apresentada na figura 3.9.

O declive acentuado da curva para o CH_3O adsorvido na cavidade fcc da superfície Cu (111), -1,17, e a pequena curvatura da mesma são indicações bastante fortes de uma ligação O-Cu com um carácter fortemente iónico.

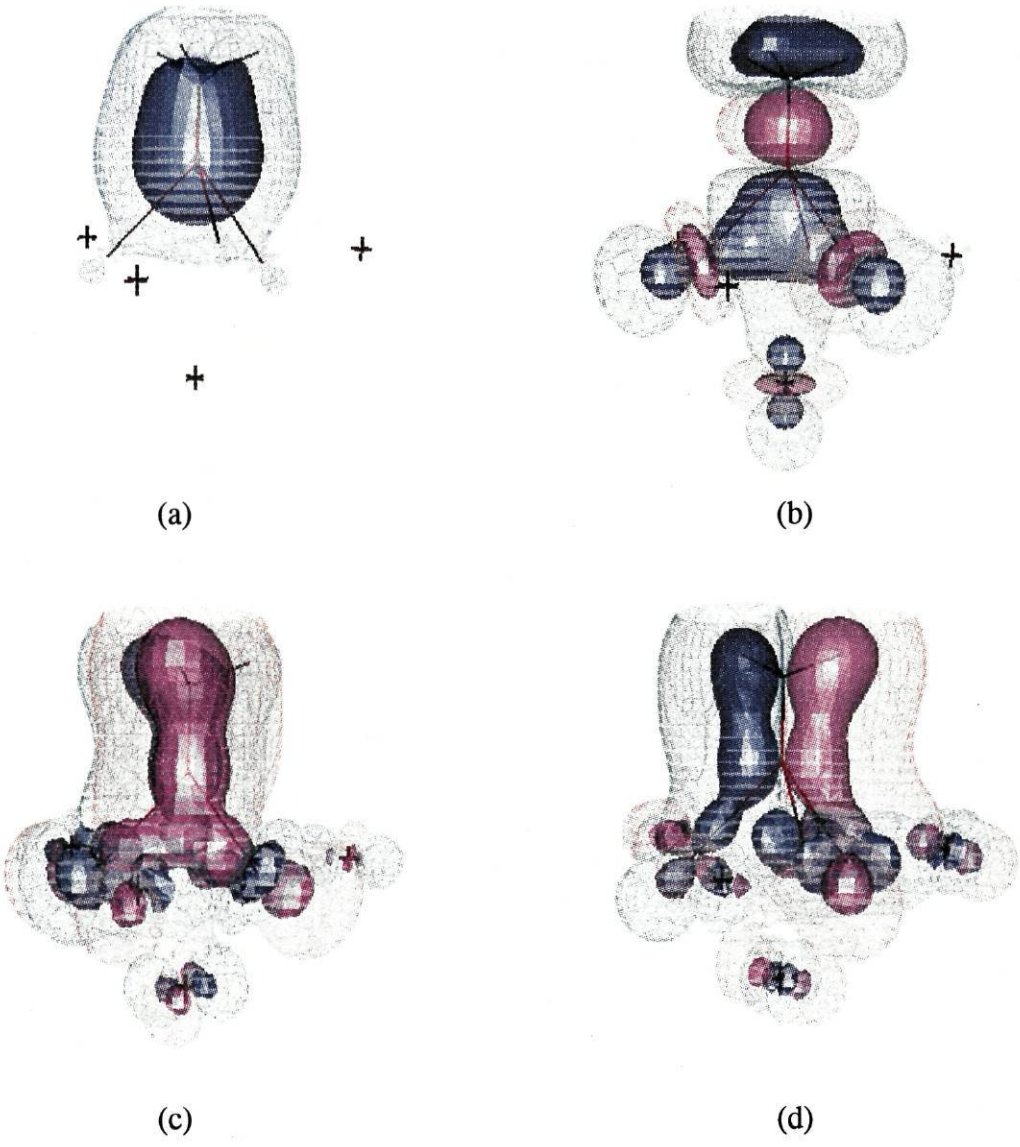


Figura 3. 10. Orbitais molecular ligantes para o radical metoxilo adsorvido numa cavidade da superfície (111) de cobre. A cor azul representa um isocontorno para Ψ=+0,05 e a vermelho um isocontorno para Ψ=-0,05. (a)- σ(C-O); (b)- σ(O-superfície); (c)- π(O-superfície); (d)- π(O-superfície).

O valor do declive das rectas apresentadas na figura 3.9 apenas permite obter apenas uma ideia de qual a carga presente no adsorvido pois não é tomado em conta o diferente efeito da polarização da superfície com a proximidade do adsorvido. A ligação do átomo do radical metoxilo à superfície de cobre envolve vários átomos desta. O número de átomos metálicos envolvidos aumenta da posição de adsorção num topo para a adsorção em cavidades. As orbitais moleculares ligantes relacionadas com o fenómeno da adsorção do metoxilo numa cavidade são ilustradas na figura 3.10.

As orbitais atómicas 2p do átomo de oxigénio interactuam com as orbitais 3d dos átomos de cobre e são formadas três orbitais moleculares distintas, uma s e duas p. A ligação C-O no radical metoxilo deve-se à interacção da orbital atómica 2s do átomo de oxigénio com a orbital sp^3 do carbono. Para a adsorção do radical metoxilo num topo, a ligação à superfície tem um carácter p mais fraco. Este carácter aumenta dos sítios de adsorção com o oxigénio mono-coordenado para as posições onde o oxigénio está tri--coordenado e deve estar relacionado com a mais elevada energia de adsorção verificada para a adsorção nas cavidades.

Na figura 3.9 é mostrada igualmente a variação do momento dipolar com a distância do adsorvido às superfícies de prata e de ouro. Verifica-se que o declive das curvas é bastante próximo do obtido para a superfície de cobre sendo os valores de –1,19 *e* e –1,22 *e* para Ag (111) e para Au (111), respectivamente. A forma de ligação é semelhante para todas as superfícies. A natureza da ligação é iónica e a carga transferida da superfície metálica para o radical metoxilo varia entre 0,6 e 0,8 *e* para os três casos estudados.

A variação da energia de adsorção com a rotação do grupo metilo do radical é ilustrada na figura 3.11. Os

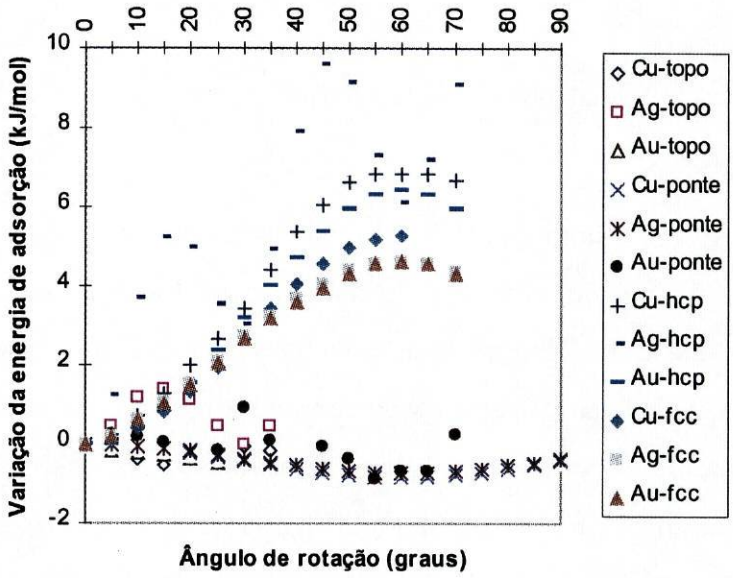


Figura 3. 11. Rotação do grupo metilo em torno do eixo C-O do radical metoxilo adsorvido em Cu (111), Ag (111) e Au (111).

resultados referem-se apenas à adsorção do metoxilo com o eixo C-O perpendicular à superfície.

A influência na energia de adsorção causada pela rotação do grupo metilo em torno do eixo C-O é mínima. O valor mais elevado, cerca de 7 $kJmol^{-1}$, é registado para a adsorção em cavidades onde foi calculada uma menor distância do átomo de oxigénio à superfície. Para a adsorção nas posições de topo e de ponte, a variação na energia de adsorção durante da rotação é sempre inferior a 1 $kJmol^{-1}$. A conclusão imediata que se retira é a de que o grupo metilo pode rodar livremente em torno do eixo C-O para todos os sítios de adsorção estudados e para todas as superfícies consideradas.

Como conclusões finais, deste estudo sobre a adsorção do radical metoxilo em superfícies de metais de transição, podemos referir que os métodos usados proporcionam a obtenção de excelentes resultados perfeitamente comparáveis aos disponíveis na literatura. A adsorção do radical metoxilo é possível em todos os sítios de adsorção das três superfícies estudadas. O radical metoxilo liga-se à superfície através do átomo de oxigénio e com o eixo C-O numa posição perpendicular a esta. O sítio de adsorção que estabiliza mais favoravelmente o CH_3O é a cavidade fcc. A sequência obtida para a estabilidade do radical é a seguinte: topo < ponte < hcp < fcc . No entanto, o valor da energia de adsorção numa ponte e numa cavidade hcp é muito semelhante no caso do ouro. A energia de adsorção diminui ao longo do grupo do cobre.

3.3 Adsorção do formato

O formato, HCO_2, foi apontado como uma das espécies formadas após a reacção do formaldeído com o oxigénio atómico [6-32] catalisada por superfícies de metais de transição. Recorrendo a diferentes técnicas experimentais, a adsorção do formato foi estudada em superfícies de cobre (100) [6-12], cobre (110) [10-27], cobre (111) [28] e de cobre suportado em vários substratos metálicos [28-32]. A existência desta espécie adsorvida foi verificada por TPRS [13,14], EELS [6], HREELS [6,13], RAIRS [15], IRAS [15,16,28] e por STM [17-19]. A partir dos resultados obtidos com estas técnicas é difícil clarificar o modo e sítio de adsorção mais favorável para o formato. Não se sabe a forma de adsorção do formato, bidentada ou monodentada, nem se o plano da molécula se encontra

ou não inclinado. Estas dúvidas provêm da atribuição do modo normal de vibração referente ao *stretching* assimétrico O-C-O, υ_{as}(OCO), a uma banda presente em alguns dos trabalhos experimentais realizados. Esta contradição levou a que fossem realizados mais trabalhos experimentais envolvendo outras técnicas experimentais. A partir de estudos com a técnica NEXAFS [8,9,20,21] concluiu-se que o formato se encontrava orientado na superfície com o plano molecular normal à superfície metálica. Os dados obtidos com SEXAFS [8,9] permitiram chegar mais longe. Atribuiu-se que o modo de adsorção do formato na superfície de cobre (100) seria cruzado numa ponte (figura 3.12.d) e mais tarde numa reanálise dos dados experimentais [10,11] concluiu-se que o modo de adsorção seria numa forma bidentada sobre um átomo de cobre (figura 3.12.f). Na superfície de Cu (110) o sítio de adsorção atribuído foi o de topo [10,11,20,21] com o plano OCO do formato alinhado com os átomos metálicos como se mostra na figura 3.12.b.

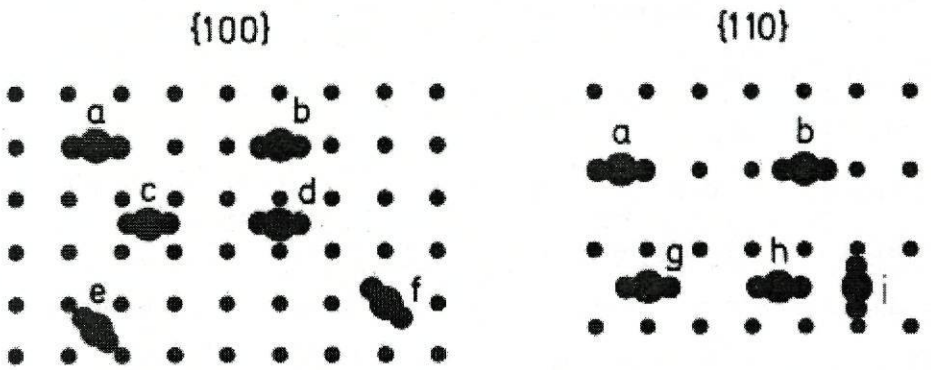


Figura 3. 12. Sítios possíveis para a adsorção do formato em Cu (100) e Cu (110). (a)- Ponte-curta; (b)- Topo, alinhado; (c) e (h)- Cavidade, alinhado; (d) e (g)- Ponte--cruzada; (e)- Cavidade, diagonal; (f)- Topo, diagonal; (i)-Ponte-longa.

Mais recentemente, através de estudos de difracção fotoelectrónica (PhD) [12] e NEXAFS [22] foi proposto um modo de adsorção similar para ambas as superfícies de cobre estudadas anteriormente. Assim, o formato deverá ser adsorvido no modo bi-coordenado numa ponte como se pode ver na figura 3.12.a. No caso da superfície com o índice (110), existem dois sítios de adsorção distintos em ponte devido a duas diferentes distâncias entre os átomos de cobre. Um dos sítios de adsorção é exactamente igual ao do índice (100), isto é, com os átomos de oxigénio ligados directamente a dois átomos de cobre (3.12.a), enquanto que no outro a distância entre os átomos de cobre é superior (ponte-longa, 3.12.i). De modo a ser mais fácil a comparação dos sítios de adsorção em ponte entre as várias superfícies estudadas, vão passar a designar-se os sítios de adsorção em ponte nos índices (100) e (111) por pontes-curtas. Os átomos de oxigénio do formato estão colocados à mesma

distância da superfície e o valor da distância do átomo de oxigénio aos átomos de cobre é de 1,98±0,04 Å.

Não existe na literatura nenhum estudo experimental com PhD para a superfície (111) de cobre. Num estudo recente de IRAS [28] para a adsorção em Cu (111) a baixas temperaturas, é proposta uma estrutura bi-coordenada do formato com os dois átomos de oxigénio do formato à mesma distância da superfície. Estes resultados indicam que a adsorção deverá ocorrer possivelmente numa ponte de um modo semelhante ao verificado com as superfícies (100) e (110).

As muitas contradições verificadas com os resultados experimentais fizeram surgir alguns trabalhos teóricos [142,177-182]. Nos trabalhos existentes, talvez por terem sido realizados já há alguns anos, usaram-se métodos de baixa qualidade, com a excepção dos trabalhos de Casarin e colaboradores [180,181]. Nos trabalhos de Casarin *et al.* foi usada uma combinação linear das orbitais atómicas no formalismo da aproximação de densidade local, LCAO-LDA, para estudar a adsorção na superfície de cobre (100) [180] e nas de cobre e prata (110) [181].

Devido ao facto dos resultados experimentais apontarem no sentido do mesmo sítio de adsorção para todos os índices de cobre, foi realizado um estudo comparativo para a adsorção do formato nas três superfícies [169]. Usou-se o método B3LYP e as bases LANL2DZ para descrever os átomos de cobre e 6-31G** para os átomos não metálicos. A base LANL2DZ usa o pseudopotencial de Hay e Wadt [219-221] para a descrição dos 10 electrões mais internos do átomo de cobre e uma base do tipo duplo *zeta* para o tratamento dos electrões de valência.

Espécies	HCO_2			HCO_2^-
no vácuo	$^2B_2$	$^2A_1$	$^2A''$	$^1A_1$
Energia / u. a.	-189,07695	-189,07559	-189,07560	-189,17445
dist (CH) / Å	1,1002	1,1554	1,1556	1,1536
dist (CO_a) / Å	1,2568	1,2311	1,2185	1,2542
dist (CO_b) / Å	1,2568	1,2311	1,2462	1,2542
ang (O_aCO_b) / °	113,05	143,78	143,37	131,10
ang (O_aCH) / °	123,48	108,08	113,02	114,45

Tabela 3. 9. Geometria e energia optimizada para o HCO_2 e HCO_2^- no vácuo.

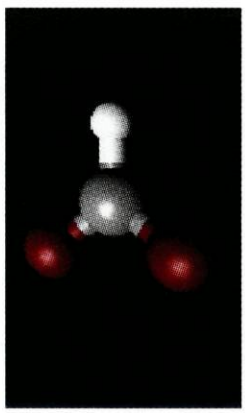


Figura 3. 13. HCO_2.

Os resultados calculados para a energia e geometria do radical HCO_2 (figura 3.13) e para o anião HCO_2^- encontram-se na tabela 3.9. No caso do radical foram estudados os três estados σ, $^2B_2$, $^2A_1$ e $^2A'$. Dependendo da equivalência ou não dos átomos de oxigénio no radical, o grupo de simetria do HCO_2 pode ser C_{2v} ou C_s. Os estados $^2B_2$ e $^2A_1$ têm simetria C_{2v} enquanto que o estado $^2A'$, com diferentes comprimentos de ligação C-O, pertence ao grupo de simetria C_s.

As diferenças energéticas que separam os 3 estados σ são mínimas (≈3,57 kJ/mol). O estado $^2B_2$ é calculado como sendo o estado de mais baixa energia tal como já observado através de cálculos realizados com os métodos MP4, G2 e QCISD(T) [183] e também por MRCI [184]. Outros métodos de cálculo, HF, MP2, CASSCF e CASPT2 [183,184], prevêem os estados $^2A_1$ ou $^2A'$ como sendo os mais baixos em energia e este facto é comprovado pelas diferenças mínimas entre os 3 estados calculadas com o método B3LYP.

O ângulo OCO calculado para o estado $^2B_2$ é muito inferior (≈ 113°) aos encontrados para os outros dois estados electrónicos. Para os estados $^2A_1$ e $^2A'$, o ângulo OCO é semelhante e tem um valor próximo de 143°.

Os estados π são muito mais instáveis que os estados σ. Por exemplo, o estado electrónico $^2B_1$ é superior em energia ao estado electrónico $^2B_2$ por aproximadamente 415 $kJmol^{-1}$. Este resultado está de acordo com os obtidos com os métodos MCSCF [185], com HF e MP2 [183] e também com os métodos CASSCF e CASPT2 [184].

Para comparação, foi também calculada a geometria e a energia do anião HCO_2^- no vazio. Os resultados para o estado electrónico mais estável, $^1A_1$, encontram-se também na tabela 3.9. Os valores obtidos para as distâncias e ângulos de ligação encontram-se compreendidos entre os obtidos para os estados $^2B_2$ e $^2A_1$ do radical formiloxilo. O anião é aproximadamente 256 $kJmol^{-1}$ mais estável que o radical.

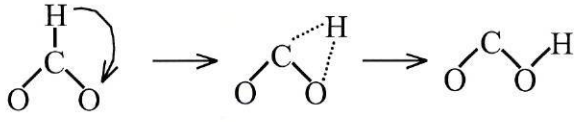
Os resultados do cálculo dos números de onda para os três estados electrónicos são apresentados na tabela 3.10. Os estados $^2B_2$ e $^2A'$ são pontos estacionários enquanto que a geometria calculada para o estado $^2A_1$ é de uma estrutura de transição, com um número de onda imaginário calculado para o *wag* CH no plano. No apêndice A2 são apresentados esquematicamente os vários modos normais de vibração para este tipo de moléculas. O estado $^2A_1$ já tinha sido considerado um estado de transição por Feller e colaboradores usando o método MCSCF [185]. Quando comparado com o estado $^2B_2$, os estados electrónicos $^2A_1$ e $^2A'$ têm um valor de número de onda mais baixo para o *stretch* CH. A

razão principal deve-se ao facto do comprimento de ligação C-H ser superior nestes 2 estados electrónicos.

Espécies	HCO_2			HCO_2^-
no vácuo	$^2B_2$	$^2A_1$	$^2A'$	$^1A_1$
vf_1	647	680	699	764
vf_2	1033	858	861	1068
vf_3	1107	1652	1676	1777
vf_4	1301	265i	365	1415
vf_5	1509	1232	1210	1369
vf_6	3065	2407	2421	2468

Tabela 3. 10. Números de onda vibracionais (cm^{-1}) para as espécies HCO_2 e HCO_2^- no vácuo. vf_1=*bending* OCO; vf_2=*wagging* CH fora do plano; vf_3=*stretching* assimétrico CO; vf_4=*wagging* CH no plano; vf_5=*stretching* simétrico CO; vf_6=*stretching* CH (ver apêndice A2)

O estado electrónico $^2A_1$ é o ponto de sela que une os estados electrónicos $^2A'$ e a espécie trans-OCOH na reacção:



3.2

O trans-OCOH é muito mais estável que qualquer estado electrónico para o radical HCO_2 [185]. Como para o estado $^2A_1$ os comprimentos de ligação C-O são iguais, a reacção apresentada no esquema 3.2 parece ocorrer através de um passo intermediário. Neste passo o radical formiloxilo dissociar-se-ia em H e CO_2, ocorrendo posteriormente a ligação entre o átomo de hidrogénio e um dos átomos de oxigénio formando-se o trans-OCOH.

Os números de onda vibracionais calculados para o anião encontram-se também na tabela 3.10.

A adsorção do formato em cobre foi estudada de um modo similar ao efectuado com o estudo da adsorção do radical metoxilo. Usaram-se 4 agregados diferentes, compostos por duas camadas de átomos metálicos, para descrever as superfícies com os índices de Miller (100), figura 3.14, (110), figura 3.15 e 3.16 e (111), figura 3.17. Foram estudados, para as três superfícies consideradas, os modos de adsorção em ponte-curta e ponte-cruzada. Para a superfície (110) foi também estudada a adsorção numa ponte-longa, figura 3.12.i.

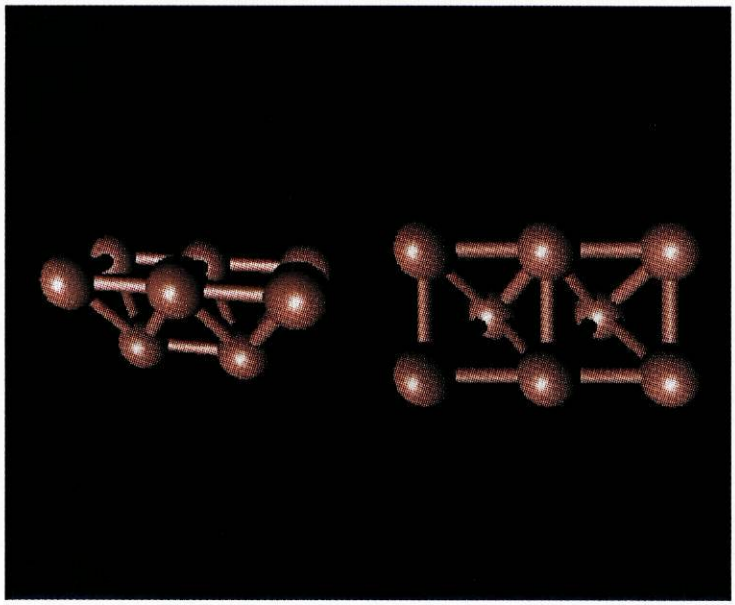


Figura 3. 14. Vistas lateral e de cima do agregado de 8 átomos de cobre usado para simular a superfície Cu (100).

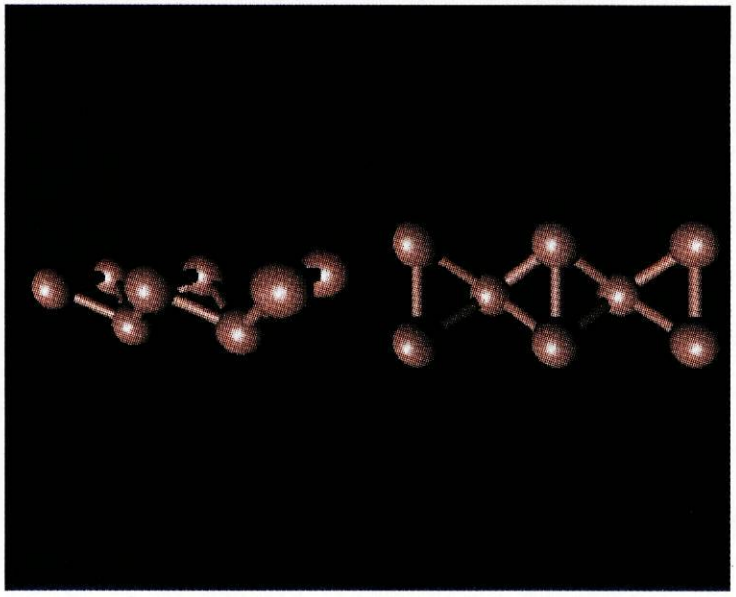


Figura 3. 15. Vistas lateral e de cima do agregado de 8 átomos de cobre usado para simular a superfície Cu (110).

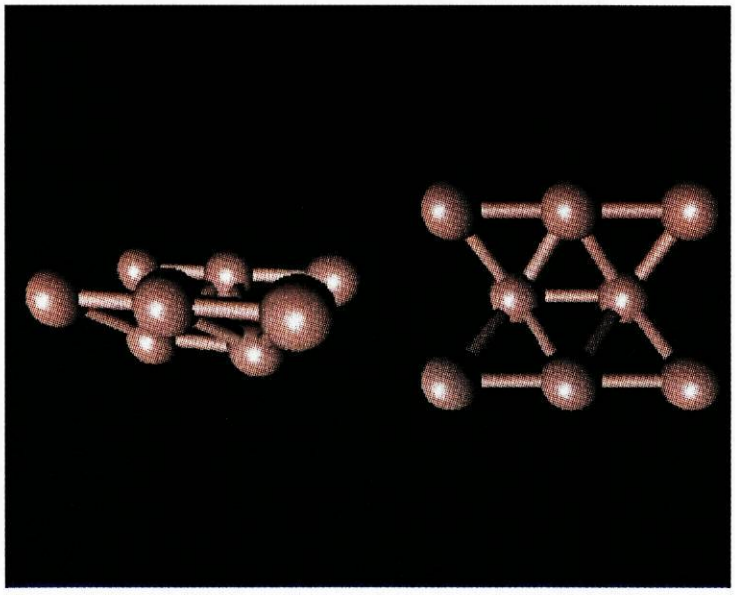


Figura 3. 16. Vistas lateral e de cima do agregado de 8 átomos de cobre usado para simular a superfície Cu (110).

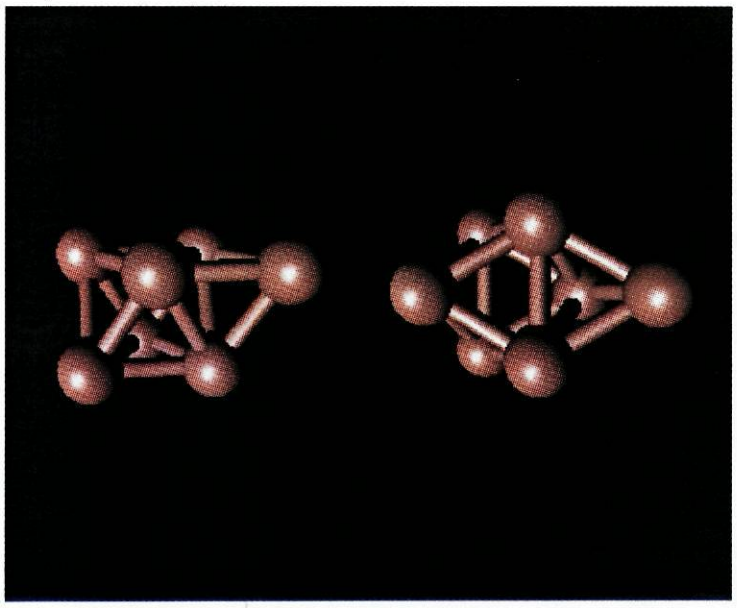


Figura 3. 17. Vistas lateral e de cima do agregado de 7 átomos de cobre usado para simular a superfície Cu (111).

Os resultados obtidos para a superfície (100) encontram-se na tabela 3.11. São sumariados os resultados para a energia de adsorção, geometria e carga do adsorvido para o formato colocado sobre uma ponte-curta e sobre uma ponte-cruzada da superfície Cu(100).

O formato adsorve de maneira distinta nos dois sítios de adsorção referidos. Numa ponte-curta o formato liga-se à superfície numa configuração bi-coordenada enquanto que na ponte-cruzada o formato adsorve numa configuração monodentada (figura 3.18). Esta espécie é mais estável quando adsorvida na ponte-curta. A diferença energética entre os dois sítios de adsorção é de 56 $kJmol^{-1}$. Na ponte-curta, os dois átomos de oxigénio interactuam directamente com a superfície e situam-se a uma distância de 2,014 Å. As ligações C-O são idênticas com um comprimento de ligação de 1,266 Å. Na ponte-cruzada, os átomos de oxigénio distam diferentemente da superfície (100) com distâncias O-superfície de 1,624 Å e 2,625 Å. O comprimento de ligação entre o átomo de carbono e o átomo de oxigénio mais próximo da superfície é de 1,305 Å. Este valor é superior ao calculado para a outra ligação C-O, 1,230 Å. Estes comprimentos de ligação são consistentes com uma ordem de ligação de um e dois, respectivamente [218]. Para a adsorção na ponte-curta o facto do valor calculado ser intermédio aos obtidos para a ponte-cruzada indicam deslocalização de carga pelos átomos de oxigénio. Os resultados obtidos para a adsorção do HCO_2 numa ponte-curta estão de acordo com os resultados experimentais [12], onde o valor da distância Cu-O encontrado é igual a 1,98±0,04 Å. Os valoress calculados caem no intervalo do resultado

experimental e o mesmo acontece com a distância C-O e o ângulo O-C-O. Experimentalmente [9], o valor encontrado para a distância C-O foi de 1,27±0,04 Å e para o ângulo O-C-O foi de 127±7°. A geometria do formato adsorvido é muito semelhante à do estado $^2B_2$ do formiloxilo excepto para o ângulo O-C-O o qual é superior na espécie adsorvida. Com este ângulo, a interacção com os átomos da superfície é superior, como se pode ver na figura 3.18, o que proporciona uma maior doação de carga electrónica da superfície metálica para o adsorvido (tabela 3.11). Este aumento de carga junto aos átomos de oxigénio faz com que as nuvens electrónicas se expandam havendo consequentemente um aumento do ângulo O-C-O. Esta explicação é comprovada pelo ângulo calculado para o anião cujo valor é bastante próximo e igual a 131°. Pode-se pois, inferir que a espécie adsorvida se comporta como uma mistura entre o radical e o anião.

HCO_2/Cu (100)	Ponte-curta	Ponte-cruzada
E_{ads} / kJmol^{-1}	-312,7	-256,5
dist (CH) / Å	1,103	1,108
dist (CO_a) / Å	1,266	1,305
dist (CO_b) / Å	1,266	1,230
dist ($O_a$sup) / Å	2,014	1,624
dist ($O_b$sup) / Å	2,014	2,625
dist ($Cu_{pc}O_a$) / Å	2,019	2,298
dist (Cu_oO_a) / Å	——	2,578
dist ($Cu_{pc}O_b$) / Å	2,019	3,087
dist (Cu_oOb) / Å	——	3,301
ang (O_aCO_b) / °	128,0	125,1
ang (HCO_a) / °	116,0	114,5
ang (HCO_b) / °	116,0	120,5
$q_{adsorvido}$ (Mulliken) / a. u.	-0,34	-0,36
$q_{adsorvido}$ (NPA) / a. u.	-0,73	-0,77
$q_{adsorvido}$ (MSK) / a. u.	-0,33	-0,08
$q_{adsorvido}$ (CHG) / a. u.	-0,51	-0,19

Tabela 3. 11. Energia de adsorção, geometria optimizada e cargas para o formato adsorvido numa ponte-curta e numa ponte-cruzada da superfície (100) de cobre. Os índices a e b são usados para distinguir os átomos de oxigénio no caso do formato adsorvido na ponte-cruzada. $Cu_{pc}O_a$ e $Cu_{pc}O_b$ refere-se à distância dos átomos de oxigénio aos átomos de cobre da ponte curta. Cu_oO_a e Cu_oO_b refere-se à distância dos átomos de oxigénio aos outros átomos de cobre que definem a cavidade. Na figura 3.18 encontra-se representada a geometria final do formato adsorvido numa ponte-curta (a) e numa ponte-cruzada (b) da superfície de cobre com o índice de Miller (100).

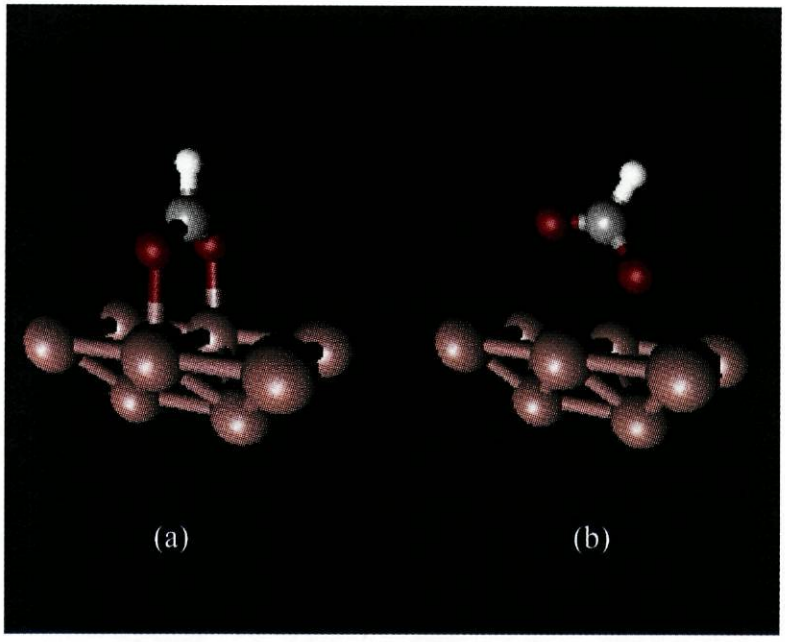


Figura 3. 18. Vista lateral da geometria optimizada do HCO_2 numa ponte-curta (a) e numa ponte-cruzada (b) da superfície Cu (100).

A carga total no adsorvido foi calculada usando quatro métodos distintos. O método de Mulliken [234] e a análise de populações naturais (NPA) [228] prevêem uma carga total no adsorvido similar para os dois sítios estudados. O mesmo não acontece com os métodos propostos por Merz, Singh e Kollman (MSK) [235,236] e por Breneman-Wiberg (CHG) [237] onde é prevista uma maior doação de carga para o adsorvido quando o formato se encontra adsorvido numa ponte-curta. Se tomarmos em conta a explicação dada acima sobre o ângulo O-C-O, como este tem um valor similar em ambos os casos, a carga total no adsorvido deveria ser também similar. De certo modo parece que os métodos MSK e CHG não originam bons resultados quando se usam pequenos agregados tal como se justificará mais adiante.

HCO_2 / Cu (100)	Ponte-curta	Ponte-cruzada	Experimental
ν (CH) / cm^{-1}	3027	2968	2910[a], 2930[b]
ν_{assim} (OCO) / cm^{-1}	1604	1675	1640[a]
δ (OCH) / cm^{-1}	1394	1377	——
ν_{sim} (OCO) / cm^{-1}	1372	1253	1330[a], 1325[b]
ρ (OCH) / cm^{-1}	1048	1042	——
δ (OCO) / cm^{-1}	765	753	760[a,b]
ν (OCu) / cm^{-1}	341	221	340[a], 320[b]
ν (OCu) / cm^{-1}	——	176	——

Tabela 3. 12. Modos normais de vibração para o HCO_2 adsorvido numa ponte-curta e numa ponte-cruzada da superfície (100) de cobre. [a]Referência [6]. [b]Referência [7].

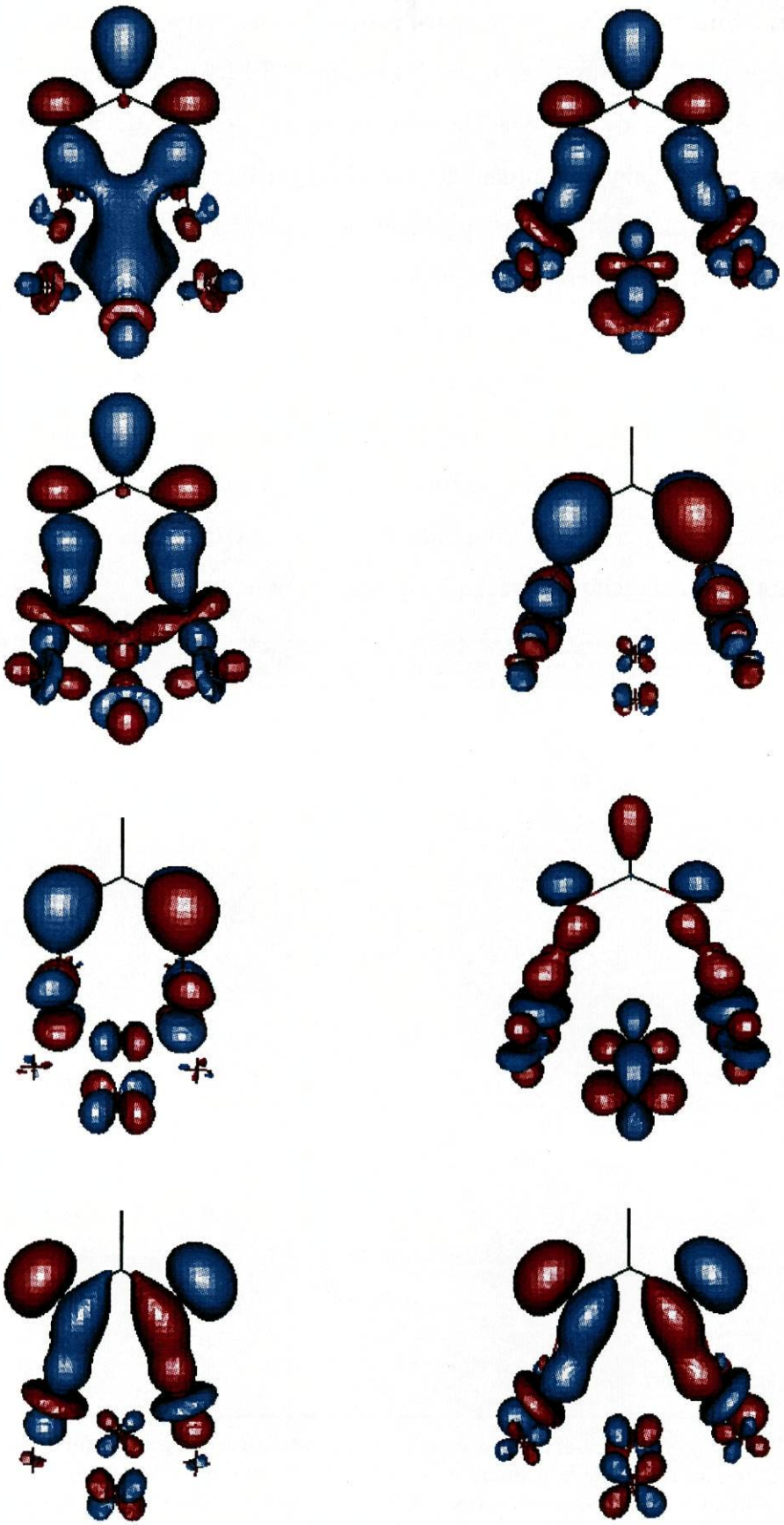


Figura 3. 19. Orbitais moleculares ligantes para o formato adsorvido numa ponte-curta (parte esquerda) e numa ponte-longa (parte direita). Azul- isocontorno para Ψ=+0,05; Vermelho- isocontorno para Ψ=-0,05.

Os números de onda vibracionais, para ambas as posições de adsorção consideradas na superfície (100) encontram-se tabelados na tabela 3.12. Usou-se uma massa infinita para os átomos de cobre de modo a eliminar os modos normais devidos exclusivamente à superfície. Os resultados concordam com os obtidos experimentalmente. O valor calculado para o *stretch* OCu, ν (OCu), para o formato adsorvido na ponte-curta é superior ao obtido no caso em que este se encontra adsorvido na ponte-cruzada, o que indica uma ligação mais forte na primeira situação. Como se pode ver na figura 3.19, a adsorção do formato na superfície de cobre envolve principalmente as orbitais 2p dos átomos de oxigénio e as d dos átomos de cobre. A distância mais curta verificada para a adsorção na ponte-curta, entre os átomos de oxigénio e os átomos de cobre, $Cu_{pc}O$, e a sua colocação praticamente no topo dos átomos de cobre, fazem com que a interacção seja mais eficiente neste caso e consequentemente o efeito de ligação é superior.

HCO_2 / Cu (110)	Ponte-curta	Ponte-longa	Ponte-cruzada
E_{ads} / kJmol^{-1}	-346,2	-280,9	-209,6
dist (CH) / Å	1,106	1,109	1,114
dist (CO_a) / Å	1,266	1,264	1,289
dist (CO_b) / Å	1,266	1,264	1,241
dist ($O_a$sup) / Å	2,026	1,986	1,590
dist ($O_b$sup) / Å	2,026	1,986	2,397
dist ($Cu_{pc}O_a$) / Å	2,030	2,093	2,626
dist (Cu_oO_a) / Å	——	——	2,832
dist ($Cu_{pc}O_b$) / Å	2,030	2,093	3,180
dist (Cu_oO_b) / Å	——	——	3,352
ang (O_aCO_b) / °	128,7	129,9	126,5
ang (HCO_a) / °	115,6	115,0	115,0
ang (HCO_b) / °	115,6	115,0	118,6
$q_{adsorvido}$ (Mulliken) / u. a.	-0,40	-0,42	-0,42
$q_{adsorvido}$ (NPA) / u. a.	-0,79	-0,80	-0,81
$q_{adsorvido}$ (MSK) / u. a.	-0,43	-0,21	-0,24
$q_{adsorvido}$ (CHG) / u. a.	-0,56	-0,32	-0,23

Tabela 3. 13. Energia de adsorção, geometria optimizada e cargas para o formato adsorvido numa ponte-curta, numa ponte-longa e numa ponte-cruzada da superfície Cu (110). Os índices a e b são usados para distinguir os átomos de oxigénio no caso do formato adsorvido na ponte-cruzada. $Cu_{pc}O_a$ e $Cu_{pc}O_b$ refere-se à distância dos átomos de oxigénio aos átomos de cobre da ponte curta. Cu_oO_a e Cu_oO_b refere-se à distância dos átomos de oxigénio aos outros átomos de cobre que definem a cavidade. Na figura 3.20 apresenta-se a geometria final do formato adsorvido numa ponte-curta (a), numa ponte-longa (b) e numa ponte-cruzada (c) da superfície de cobre com o índice de Miller (110).

Para a superfície (110) obtiveram-se os resultados apresentados na tabela 3.13. Tal como foi encontrado para a superfície (100), a energia de adsorção é maior quando o formato é adsorvido na ponte-curta. Nesta superfície, a diferença energética entre a adsorção numa ponte-curta e numa ponte-cruzada é de 145 $kJmol^{-1}$ enquanto que na superfície (100) era de 56 $kJmol^{-1}$. A adsorção na ponte-longa foi também estudada e foi calculado um valor intermédio para a energia de adsorção igual a 281 $kJmol^{-1}$.

O formato liga-se nos sítios de adsorção de ponte-curta e ponte-longa numa conformação bi-coordenada com os átomos de oxigénio a formarem uma espécie de ponte. Para a adsorção numa ponte-cruzada o formato liga-se à superfície na forma monodentada. Os parâmetros geométricos para os dois primeiros casos são bastantes similares. As distâncias dos átomos de oxigénio do formato à superfície são bastante próximas tendo o valor de 2,030 Å para a adsorção na ponte-curta e o valor de 2,093 Å para a adsorção numa ponte-longa. Por isso, a diferença energética de aproximadamente 66 $kJmol^{-1}$ não se deve à distância dos átomos de oxigénio à superfície mas sim devido ao modo como estes interactuam com a superfície. Na figura 3.19 observa-se para duas das orbitais moleculares que a interacção do formato com a superfície na ponte-longa é menos eficiente do que na ponte-curta.

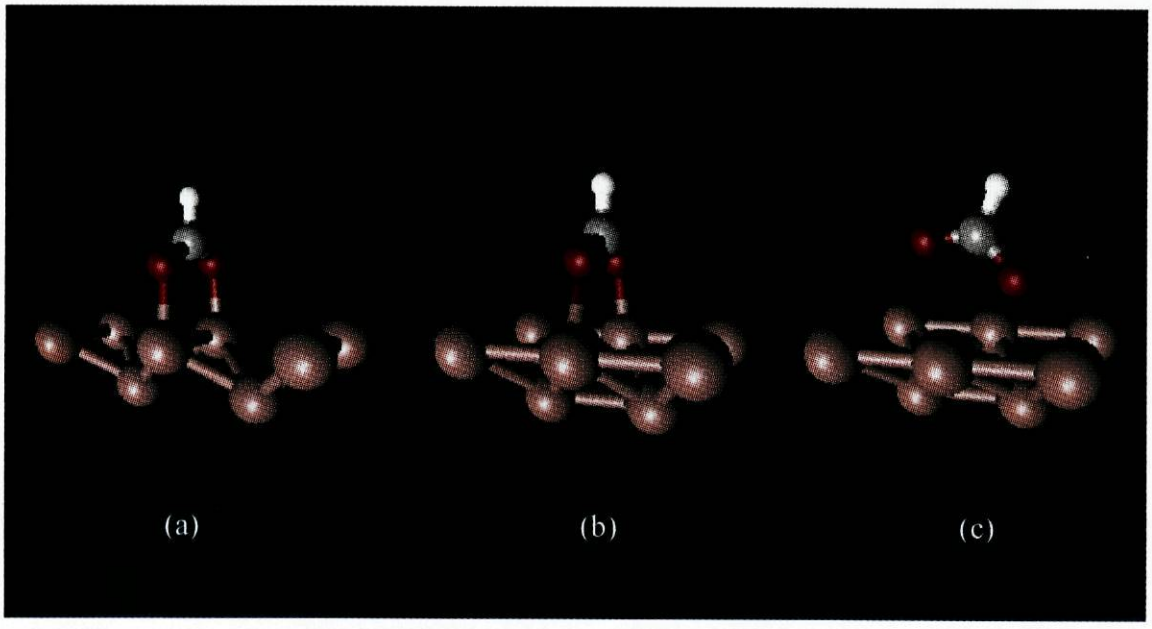


Figura 3. 20. Vista lateral da geometria optimizada do HCO_2 numa ponte-curta (a), numa ponte-longa (b) e numa ponte-cruzada (c) da superfície Cu (100).

A carga transferida do substrato metálico para o adsorvido é ligeiramente superior à observada para os mesmos sítios de adsorção na superfície (100).

Os números de onda calculados estão de acordo com os resultados experimentais e

observada para os mesmos sítios de adsorção na superfície (100).

Os números de onda calculados estão de acordo com os resultados experimentais e são apresentadas na tabela 3.14. Uma maior concordância entre os resultados obtidos teoricamente e os obtidos experimentalmente é verificada para a adsorção numa ponte-curta o que comprova a maior energia de adsorção calculada para este caso. A única excepção é o modo de *stretching* assimétrico (OCO) para o qual há um desvio de cerca de 54 cm^{-1}.

A grande diferença entre os números de onda para o modo de *stretching* Cu_{sup}-O quando a adsorção é realizada numa ponte-cruzada é consistente com a configuração monodentada para a espécie adsorvida.

HCO_2 / Cu (110)	Ponte-curta	Ponte-longa	Ponte-cruzada	Experimental[a]
ν (CH) / cm^{-1}	2990	2954	2892	2920, 2960
ν_{assim} (OCO) / cm^{-1}	1614	1603	1632	1560
δ (OCH) / cm^{-1}	1404	1414	1388	——
ν_{sim} (OCO) / cm^{-1}	1373	1367	1298	1360
ρ (OCH) / cm^{-1}	1054	1049	1051	——
δ (OCO) / cm^{-1}	762	728	737	780
ν (OCu) / cm^{-1}	332	261	171	390
ν (OCu) / cm^{-1}	——	259	133	——

Tabela 3. 14. Números de onda para o HCO_2 adsorvido numa ponte-curta, numa ponte-longa e numa ponte-cruzada da superfície (110) de cobre. [a]Valores experimentais retirados de [113].

Para o caso da adsorção na superfície de cobre (111) obtiveram-se os resultados apresentados na tabela 3.15. Para a adsorção numa ponte-curta, a geometria obtida para o formato é similar às obtidas para a adsorção nas superfícies com os índices (100) e (110). A distância dos átomos de oxigénio à superfície é de 2,015 Å. A distância aos átomos de cobre que definem a ponte curta é de 2,020 Å o que é o mesmo que dizer que os átomos de oxigénio se encontram praticamente no topo dos átomos de cobre. Não foram encontrados na literatura resultados experimentais para a geometria do formato adsorvido numa superfície de Cu (111). Como a distância Cu-Cu é a mesma nas pontes-curtas para as três superfícies consideradas, compararam-se os resultados obtidos com os existentes para o caso em que a adsorção se realiza em Cu (100) e Cu (110). De facto, não se observam grandes alterações, quer para a distância C-O, quer para o ângulo de ligação O-C-O. A energia de adsorção é aproximadamente 40 $kJmol^{-1}$ mais elevada do que quando a adsorção se efectua

HCO_2 / Cu (111)	Ponte-curta	Ponte-cruzada
E_{ads} / kJmol^{-1}	-329,2	-288,9
dist (CH) / Å	1,103	1,105
dist (CO_a) / Å	1,264	1,286
dist (CO_b) / Å	1,264	1,246
dist ($O_a$sup) / Å	2,015	1,803
dist ($O_b$sup) / Å	2,015	2,228
dist ($Cu_{pc}O_a$) / Å	2,020	2,472
dist (Cu_oO_a) / Å	---	2,111
dist ($Cu_{pc}O_b$) / Å	2,020	2,798
dist (Cu_oO_b) / Å	---	2,484
ang (O_aCO_b) / °	127,8	126,7
ang (HCO_a) / °	116,1	114,6
ang (HCO_b) / °	116,1	118,7
$q_{adsorvido}$ (Mulliken) / u. a.	-0,33	-0,33
$q_{adsorvido}$ (NPA) / u. a.	-0,70	-0,74
$q_{adsorvido}$ (MSK) / u. a.	-0,09	-0,03
$q_{adsorvido}$ (CHG) / u. a.	-0,38	-0,24

Tabela 3. 15. Energia de adsorção, geometria optimizada e cargas para o formato adsorvido numa ponte-curta e numa ponte-cruzada da superfície Cu (111). Os índices a e b são usados para distinguir os átomos de oxigénio no caso do formato adsorvido na ponte-cruzada. $Cu_{pc}O_a$ e $Cu_{pc}O_b$ refere-se à distância dos átomos de oxigénio aos átomos de cobre da ponte curta. Cu_oO_a e Cu_oO_b refere-se à distância dos átomos de oxigénio aos outros átomos de cobre que definem a cavidade. Na figura 3.21 apresenta-se a geometria final do formato adsorvido numa ponte-curta (a) e numa ponte-cruzada (b) da superfície de cobre com o índice de Miller (111).

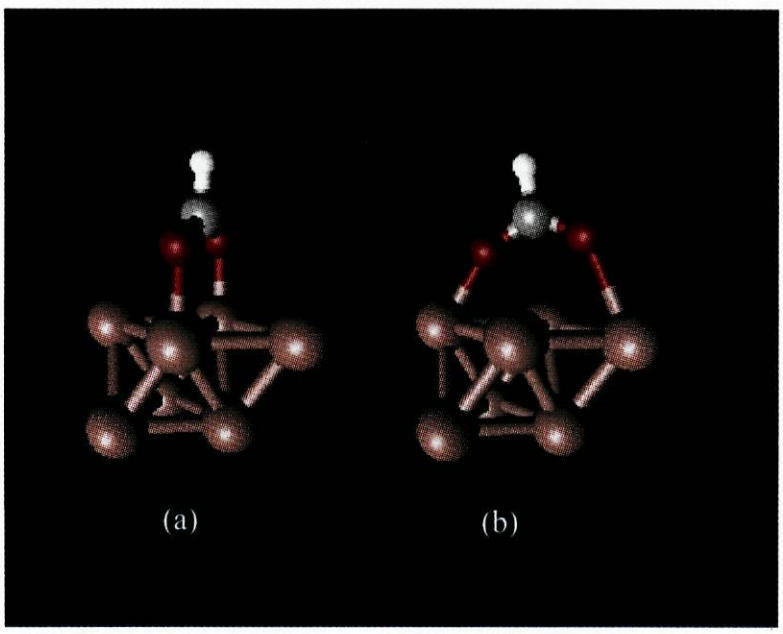


Figura 3. 21. Vista lateral da geometria optimizada do HCO_2 numa ponte-curta (a) e numa ponte-cruzada (b) da superfície Cu (111).

De novo, tal como verificado para as outras duas superfícies, o formato adsorve numa configuração monodentada com um dos átomos de oxigénio localizado a 1,863 Å e o outro a 2,228 Å da superfície. O ângulo O-C-O é praticamente o mesmo que tinha sido encontrado para a adsorção na ponte-curta. Devido à conformação monodentada, os comprimentos de ligação C-O têm valores diferentes. Tal como aconteceu na superfície (110), os comprimentos de ligação são inferiores aos calculados para a adsorção na ponte--cruzada da superfície (100).

Os números de onda vibracionais para o formato adsorvido na superfície (111) de cobre são apresentados na tabela 3.16. As semelhanças com as outras duas superfícies consideradas são notórias embora para a adsorção na ponte-cruzada estas sejam maiores. Quando se compara o número de onda na superfície (111) com os das superfícies (100) e (110), é observado um desvio para o vermelho no caso do modo de *stretch* assimétrico O-C-O. Um efeito contrário foi observado para o modo normal de *stretching* simétrico O-C-O. Estes efeitos mostram que a diferença entre o carácter das duas ligações C-O são superiores para a adsorção na superfície (100) e que a diferença na ordem de ligação é superior para a superfície de cobre (100) do que nas superfícies (110) e (111).

HCO_2 / Cu (111)	Ponte-curta	Ponte-cruzada	Experimental[a]
ν (CH) / cm^{-1}	3032	3002	
ν_{assim} (OCO) / cm^{-1}	1603	1606	
δ (OCH) / cm^{-1}	1377	1375	
ν_{sim} (OCO) / cm^{-1}	1368	1331	1330
ρ (OCH) / cm^{-1}	1040	1036	
δ (OCO) / cm^{-1}	773	733	
ν (OCu) / cm^{-1}	323	254	
ν (OCu) / cm^{-1}	——	154	

Tabela 3. 16. Números de onda vibracionais para o HCO_2 adsorvido numa ponte-curta e numa ponte-cruzada da superfície (111) de cobre. [a]Valores experimentais retirados de [28].

Os números de onda vibracionais para o modo de *stretching* Cu-O são maiores do que os obtidos nos dois casos anteriores. Esta observação já era de esperar pois a diferença na energia de adsorção entre a ponte-curta e a ponte-cruzada é inferior para a superfície de cobre (111).

A forma de ligação do formato às superfícies (110) e (111) é idêntica à da superfície (100), como foi apresentado na figura 3.19. Verificou-se em todos os casos uma transferência de carga electrónica para os átomos de oxigénio e também para o átomo de carbono do formato. Esta observação é consistente com uma ligação iónica do formato a todas as superfícies de cobre estudadas. O facto da superfície metálica actuar como um banho de electrões faz com que o estado final da adsorção de uma espécie carregada como o HCO_2^- seja igual à de uma espécie neutra como o HCO_2. A superfície metálica transfere carga electrónica para o radical e aceita carga electrónica do anião. Estes resultados são apresentados na tabela 3.17 e foram anteriormente confirmados pelos trabalhos de Olivera *et al.* [238,239].

Ponte-curta	HCO_2 / Cu_8	HCO_2 / Cu_{18}	HCO_2^- / Cu_8
E_{ads} / kJmol^{-1}	-312,7	-318,4	-285,6
dist (CH) / Å	1,103	1,103	1,108
dist (CO) / Å	1,266	1,264	1,263
dist (Osup) / Å	2,014	2,012	2,073
dist ($Cu_{pc}O$) / Å	2,019	2,017	2,077
ang (OCO) / °	128,0	128,2	128,6
ang (HCO) / °	116,0	115,9	115,7
$q_{adsorvido}$ (Mulliken) / u. a.	-0,34	-0,31	-0,38
$q_{adsorvido}$ (NPA) / u. a.	-0,73	-0,72	-0,76
$q_{adsorvido}$ (MSK) / u. a.	-0,33	-0,68	-0,27
$q_{adsorvido}$ (CHG) / u. a.	-0,51	-0,74	-0,62

Tabela 3. 17. Energia de adsorção, geometria optimizada e cargas para o formato adsorvido numa ponte-curta da superfície Cu (100). $Cu_{pc}O_a$ e $Cu_{pc}O_b$ refere-se à distância dos átomos de oxigénio aos átomos de cobre da ponte curta. Na figura 3.18 (a) é ilustrada a geometria do formato adsorvido numa ponte-curta da superfície de cobre com o índice de Miller (100).

Como se pode ver na tabela 3.17, mesmo usando um pequeno agregado metálico verifica-se que o HCO_2 e o HCO_2^- são a mesma entidade após a adsorção. De facto as diferenças nos parâmetros geométricos são muito pequenas. A maior diferença é observada para a distância entre os átomos de oxigénio e a superfície tendo o valor de 0,06 Å. A carga final no adsorvido é de 0,73 *e* e de 0,76 *e* no caso da adsorção do HCO_2 e do HCO_2^-, respectivamente. Há transferência de carga da superfície metálica para o radical e do anião para a superfície metálica. A espécie adsorvida tem mais semelhanças com o anião do que

com o radical. Na tabela 3.17 também são apresentados os valores para a adsorção do HCO_2 na superfície (100) de cobre simulada por um agregado de 18 átomos. Os resultados obtidos mostram que pequenos agregados servem perfeitamente para realizar estudos de adsorção. As diferenças nos valores optimizados são muito pequenas. Apenas se observa que os valores da carga no adsorvido são distintos nos casos em que esta foi calculada através de cargas atómicas obtidas a partir dos métodos em se usa um potencial electrostático. Como se pode ver na tabela 3.17 a carga no adsorvido calculada pelo métodos MSK e CHG aproximam-se do valor obtido com a aproximação NPA. Como a energia de adsorção e a geometria do formato adsorvido nas pontes-curtas variam muito levemente de índice para índice pode-se concluir que a adsorção é a mesma nas três superfícies estudadas. Então, seria de prever que a carga no adsorvido permanecesse relativamente constante. As cargas calculadas pelo método de Mulliken e com a aproximação NPA confirmam essa observação. As variações das cargas no adsorvido obtidas sempre que se usaram as cargas atómicas MSK e CHG levam a concluir que estes dois métodos não permitem a obtenção de bons resultados quando se usam agregados metálicos muito pequenos. Provavelmente, tal ocorrência deve-se ao uso de um número incorrecto de cargas pontuais para a definição do potencial electrostático.

Para as diferentes superfícies estudadas, a variação da componente do momento dipolar normal à superfície metálica com a distância do átomo de oxigénio do formato ao metal é apresentada na figura 3.22. A linearidade das curvas obtidas é consistente com uma ligação com carácter predominantemente iónico.

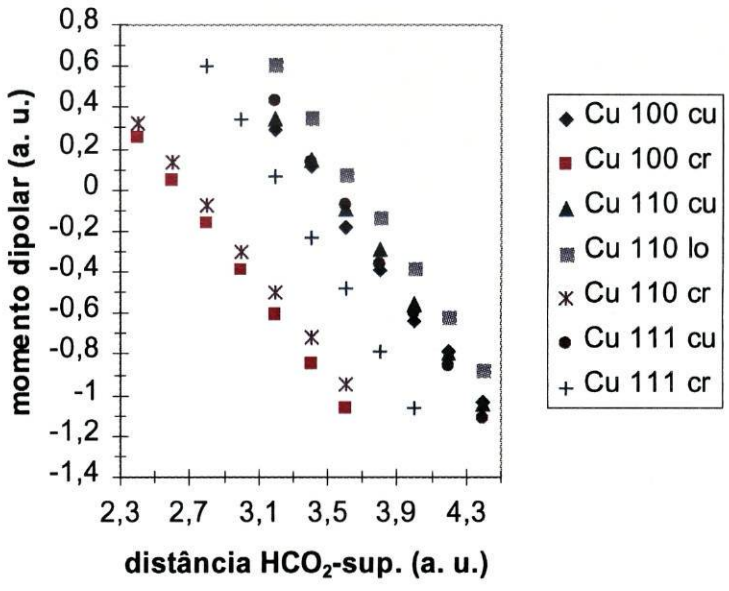


Figura 3. 22. Variação do momento dipolar calculado para o formato, adsorvido numa ponte-curta (cu), numa ponte-cruzada (cr) e numa ponte-longa (lo) das superfícies de cobre (100), (110) e (111), em função da distância do átomo de oxigénio do adsorvido à superfície.

3.4 Adsorção do dioximetileno

A reacção de oxidação do metanol nas superfícies de metais nobres do grupo do cobre origina a formação de formaldeído como produto principal. Além deste, também são produzidos em grande quantidade hidrogénio e água. Quantidades mais baixas de produtos secundários tais como o formato de metilo e dióxido de carbono são igualmente observadas. A reacção de dessorção do formaldeído compete com a reacção que leva à produção de formato e consequentemente dos produtos secundários acima referidos. A partir de estudos de TPD e STM, realizados para a oxidação do metanol [19,35] e do formaldeído [14,33,34] em superfícies de cobre e de prata com o índice de Miller (110), foi proposto o dioximetileno como sendo o intermediário na reacção $H_2CO_{(ads)} \longrightarrow HCO_{2\,(ads)}$. Um mecanismo possível da reacção de conversão do formaldeído em formato seria:

$$H_2CO_{(ads)} + O_{(ads)} \longrightarrow H_2CO_{2\,(ads)} \longrightarrow HCO_{2\,(ads)} + H_{(ads)} \qquad 3.3$$

Os dados experimentais que levaram à proposta da formação do dioximetileno provêm de um estudo realizado para adsorção do formaldeído numa superfície de prata pré-oxidada com oxigénio atómico marcado (^{18}O). A presença de ^{18}O no dióxido de carbono formado e no formaldeído dessorvido mostrou que o H_2CO interactua com o oxigénio presente na superfície. A verificação experimental da existência desta espécie adsorvida é muito difícil devido à sua grande instabilidade. O modo de coordenação, os números de onda vibracionais e os parâmetros energéticos desta espécie adsorvida nas superfícies metálicas são essenciais para averiguar a sua possível participação na reacção, bem como para auxiliar os investigadores experimentais na interpretação dos dados obtidos.

A presença do dioximetileno numa conformação quase simétrica foi observada após a adsorção do formaldeído em várias superfícies de óxidos metálicos [36,37]. Esta presença é caracterizada pela presença de bandas muito fortes na região do infra-vermelho 1000-1200 cm^{-1}. Recentemente, também foi proposta a presença desta espécie em superfícies de cobre suportado em óxidos metálicos, $Cu/ZnO/Al_2O_3$ [38] e Cu/SiO_2 [39]. A presença de átomos de oxigénio em todas estas superfícies, incluindo as superfícies metálicas com oxigénio pré e co-adsorvido, sugere um papel importante do oxigénio nesta reacção.

Procedeu-se ao estudo da adsorção do H_2CO_2 na superfície de cobre, com o índice de Miller (111), de modo a contribuir para o esclarecimento do papel desta espécie na reacção representada pela equação 3.3. Tal como no caso da adsorção do metoxilo e do formato em superfícies metálicas, foi usado o método do agregado para descrever a superfície de cobre. Usaram-se os dois agregados metálicos de cobre esquematizados na figura 3.23. Na figura 3.23.a é apresentado um agregado mais pequeno composto por 7 átomos de cobre com duas camadas constituídas por 4 e 3 átomos metálicos, Cu_7 (4,3). Um outro agregado de grande dimensão constituído por 30 átomos de cobre dispostos em três camadas de 14, 8 e 8 átomos metálicos, Cu_{30} (14,8,8), é apresentado na figura 3.23.b. As bases de funções utilizadas para o estudo da adsorção do dioximetileno no agregado mais pequeno são as que foram usadas previamente no estudo da adsorção do formato em cobre. No caso do agregado maior foi adoptada uma estratégia diferente. Os átomos metálicos próximos aos sítios de adsorção em ponte-curta e em ponte-cruzada, 4 da primeira camada e 3 da segunda camada, com a disposição do agregado mais pequeno, foram tratados com a base LANL2DZ. Apenas o electrão 4s de todos os outros átomos de cobre foi tratado com uma base do tipo duplo *zeta*. Neste caso, os electrões mais internos foram incluídos no pseudopotencial de Bagus *et al.* [240]. Os átomos não metálicos foram descritos com a base de funções 6-31G**.

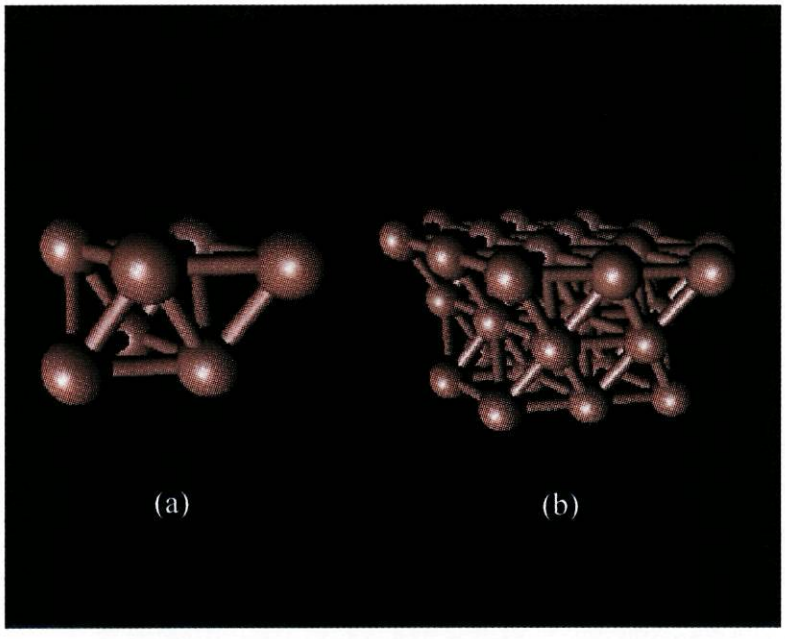


Figura 3. 23. Agregados metálicos usados no estudo da adsorção do dioximetileno em cobre. Vista lateral do agregado Cu_7 (4,3) (a) e do agregado Cu_{30} (14,8,8) (b).

Na tabela 3.18 são apresentados os resultados calculados para a geometria (C_{2v}) e energia do bi-radical H_2CO_2 (figura 3.24) e do anião $[H_2CO_2]^{2-}$ no vácuo. Como era de esperar, os resultados da optimização apontam para uma geometria tetraédrica distorcida.

Espécies no vácuo	H_2CO_2	$[H_2CO_2]^{2-}$
Energia / u. a.	-189,587	-189,443
dist (CO) / Å	1,331	1,324
dist (CH) / Å	1,130	1,322
ang (OCO) / °	107,3	123,4
ang (HCH) / °	101,9	93,6
ang (OCH) / °	111,9	108,9

Tabela 3.18. Geometria e energia optimizada para as espécies H_2CO_2 e $[H_2CO_2]^{2-}$ no vácuo.

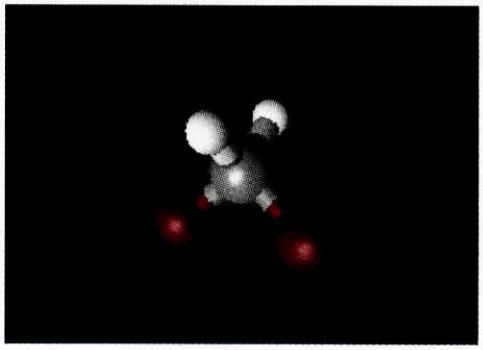


Figura 3. 24. Dioximetileno.

Os dois electrões adicionais no $[H_2CO_2]^{2-}$ destabilizam o anião de aproximadamente 380 $kJmol^{-1}$ relativamente ao radical. De igual modo, a maior repulsão entre os dois átomos de oxigénio do $[H_2CO_2]^{2-}$, causada pela maior densidade electrónica conduz a um aumento do ângulo O-C-O, com os consequentes aumento dos comprimentos de ligação C-H e diminuição do ângulo H-C-H. Quando comparado com os resultados obtidos para o HCO_2 e para o HCO_2^- na fase gasosa (sub-capítulo 3.3) verifica-se que os comprimentos de ligação C-O e C-H são superiores no caso do dioximetileno. Esta diferença deve-se à existência de uma ligação dupla entre o átomo de carbono e um dos átomos de oxigénio no formiloxilo. A deslocalização desse par de electrões pelo grupo CO_2 contribui para o fortalecimento das ligações e, por outro lado, o menor impedimento estereoquímico devido à ausência de um dos átomos de hidrogénio contribui para uma maior proximidade dos átomos de oxigénio e de hidrogénio ao átomo de carbono.

Apresentam-se na tabela 3.19 os valores calculados para os números de onda vibracionais do H_2CO_2 e do $[H_2CO_2]^{2-}$ na fase gasosa (consultar apêndice A3). O valor baixo obtido para o *stretch* do grupo CH_2 mostra que a ligação C-H nas duas estruturas analisadas é mais fraca do que as ligações C-H em moléculas orgânicas. Normalmente, as bandas em espectros de infra-vermelho para o *stretching* C-H estão compreendidas no intervalo 2800-3100 cm^{-1}. Como já foi referido anteriormente, as ligações C-O são mais fracas que as que ocorrem no formiloxilo e tal facto é confirmado pelos números de onda vibracionais calculados para o *stretching* C-O.

Espécies no vácuo	H_2CO_2	$[H_2CO_2]^{2-}$
υ_{sim} (CH_2)	2693	1514
υ_{assim} (CH_2)	2646	303
w (CH_2)	1280	1494
δ (CH_2)	1257	1337
υ_{sim} (CO_2)	1141	951
υ_{as} (CO_2)	1104	1233
τ (CH_2)	1038	1122
ρ (CH_2)	572	1150
δ (CO_2)	559	659

Tabela 3. 19. Números de onda vibracionais (cm^{-1}) para as espécies H_2CO_2 e $[H_2CO_2]^{2-}$ no vácuo (ver apêndice A3)

Nas espécies H_2CO_2 e $[H_2CO_2]^{2-}$ em fase gasosa, a ordem de ligação C-O será de 1 enquanto que para o formiloxilo a ordem de ligação é 1,5. Os valores calculados para os números de onda referentes ao stretching simétrico e assimétrico C-H são muito mais baixos para o anião. Estes resultados estão de acordo com os comprimentos de ligação C-H registados para ambas as espécies. O comprimento de ligação C-H no anião é anormalmente elevado quando comparado com os verificados normalmente em compostos com ligações carbono-hidrogénio.

Os resultados obtidos para estas espécies adsorvidas numa superfície de cobre, simulada pelo agregado mais pequeno, são apresentados na tabela 3.20. Devido às semelhanças notórias entre o dioximetileno e o formato e também devido à proposta do H_2CO_2 como precursor do HCO_2, os sítios de adsorção estudados são os referidos experimentalmente e comprovados teoricamente para o formato adsorvido. A adsorção do H_2CO_2 e do $[H_2CO_2]^{2-}$ numa ponte-curta e numa ponte-cruzada revelou duas conformações distintas para estas espécies adsorvidas.

Para a posição de ponte-curta (figura 3.25.a) o H_2CO_2 é adsorvido com os átomos de oxigénio praticamente colocados sobre os dois átomos de cobre da ponte-curta e com um comprimento de ligação de 1,857 Å. Devido à posição dos átomos de oxigénio ser quase em topo, a distância à superfície, 1,856 Å, é muito próxima do comprimento de ligação O-Cu. Após optimização, o plano O-C-O desta molécula encontra-se numa posição normal à superfície.

Cu (111)	H_2CO_2 adsorvido em Cu_7 (4,3)		$[H_2CO_2]^{2-}$ adsorvido em Cu_7 (4,3)	
Sítio de adsorção	Ponte-curta	Ponte-cruzada	Ponte-curta	Ponte-cruzada
E_{ads} / kJmol^{-1}	-366,8	-404,2	-818,7	-804,5
dist (O_1sup) / Å	1,856	1,661	1,912	1,730
dist (O_2sup) / Å	1,856	1,618	1,912	1,716
dist (CuO_1) / Å	1,857	2,391	1,913	2,440
dist (CuO_2) / Å	1,857	2,362	1,913	2,431
dist (CO_1) / Å	1,400	1,394	1,392	1,391
dist (CO_2) / Å	1,400	1,406	1,392	1,390
dist (CH) / Å	1,110	1,105	1,124	1,120
ang (OCO) / °	117,8	111,1	118,4	112,3
ang (HCH) / °	107,7	109,0	105,6	106,5
ang (O_1CH) / °	107,7	108,8	108,0	109,3
ang (O_2CH) / °	107,7	109,5	108,0	109,6
$q_{adsorvido}$ (NPA) / u. a.	-1,24	-1,37	-1,42	-1,53
$q_{adsorvido}$ (Mulliken) / u. a.	-0,71	-0,66	-0,84	-0,79

Tabela 3. 20. Energia, geometria e cargas totais obtidas com a aproximação de Mulliken e NPA para as espécies H_2CO_2 e $[H_2CO_2]^{2-}$ adsorvidas numa ponte-curta e numa ponte-cruzada da superfície de cobre (111). Para a adsorção numa ponte-cruzada, os índices a e b nos átomos de oxigénio referem-se aos átomos colocados sobre uma cavidade hcp e sobre uma cavidade fcc, respectivamente.

Como já foi referido, não existem resultados experimentais para a adsorção do dioximetileno em superfícies metálicas. Comparando os dados experimentais e teóricos obtidos para as distâncias dos átomos de oxigénio do formato à superfície de cobre, ≈ 1,98 Å [12], com os calculados para a adsorção do dioximetileno, pode-se inferir que a interacção do H_2CO_2 é mais forte do que a do formato. De facto, a interacção quer do H_2CO_2 quer do $[H_2CO_2]^{2-}$, com a superfície provoca uma distensão das ligações carbono-oxigénio enquanto que no caso do formato apenas se observou um pequeno aumento nas ligações C-O. As energias de adsorção do H_2CO_2 e do $[H_2CO_2]^{2-}$ numa ponte-curta são, respectivamente, 366,8 e 818,7 kJmol^{-1}. O valor muito elevado encontrado para a energia de adsorção do anião deve-se à grande destabilização do anião na fase gasosa. Com a adsorção, o excesso de carga no anião é transferido para a superfície causando consequentemente uma grande diferença entre as energias de adsorção do radical e do anião pois o estado final é similar em ambas as situações. Os valores calculados para a carga total no adsorvido mostram que a espécie adsorvida tem um forte carácter aniónico. Usando as aproximações NPA e de Mulliken obteve-se, respectivamente, um valor para a carga total no adsorvido de

aproximadamente –1,2 u. a. e –0,7 u. a. no caso do radical e –1,4 u. a. e –0,8 u. a. no caso do anião. As cargas no adsorvido obtidas com o método de Mulliken são como já tinha sido observado anteriormente inferiores às de NPA [228]. As variações da carga total no H_2CO_2 e no $[H_2CO_2]^{2-}$ provocam um aumento do ângulo O-C-O após adsorção no radical e uma diminuição deste valor no anião. Deste modo justificam-se as conclusões retiradas anteriormente.

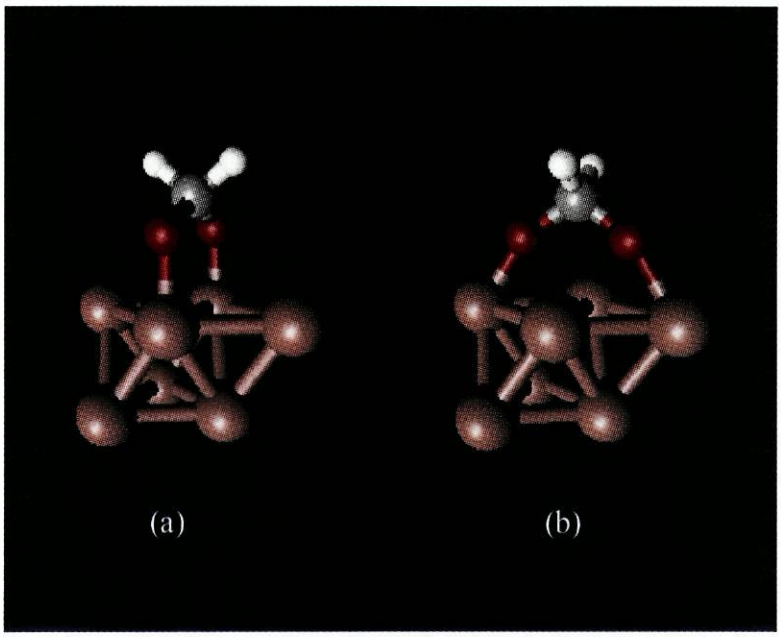


Figura 3. 25. Vista lateral do dioximetileno adsorvido numa ponte-curta (a) e numa ponte-cruzada (b) do agregado Cu_7.

Para o sítio de ponte-cruzada (figura 3.25.b) o radical é adsorvido com os átomos de oxigénio diferentemente distanciados da superfície. A energia de adsorção é mais elevada neste sítio do que na ponte-curta. A distância O-superfície é menor no caso do átomo de oxigénio adsorvido na cavidade fcc. As distâncias são respectivamente 1,661 Å e 1,618 Å para os casos em que o átomo de oxigénio se encontra posicionado numa cavidade hcp e numa cavidade fcc. A menor distância à superfície verificada no caso da cavidade fcc concorda perfeitamente com os resultados obtidos para a adsorção do radical metoxilo. O comprimento de ligação Cu-O mais curto é de 2,4 Å e este valor é muito superior ao calculado para a adsorção na ponte-curta. Os comprimentos de ligação C-O permanecem na casa dos 1,4 Å enquanto que o ângulo O-C-O é menor do que o verificado para a adsorção na ponte-curta, com um valor de 111,1°. A carga total no adsorvido é de –1,37 u. a. e –0,66 u. a. calculada respectivamente através das cargas atómicas NPA e de Mulliken. Surpreendentemente, a carga total NPA é mais negativa que a calculada para a adsorção na

ponte-curta enquanto que um efeito oposto é observado para a carga total de Mulliken.

No caso da adsorção do anião na ponte-cruzada, observa-se novamente um comportamento similar ao do radical tal como em anteriores situações. As diferenças nos comprimentos e ângulos de ligação são mínimas.

Com o intuito de ajudar os experimentalistas na obtenção de informações adicionais acerca do papel do dioximetileno na oxidação do metanol a dióxido de carbono, mais concretamente no passo reaccional esquematizado por 3.3, foram também calculados os números de onda vibracionais para as espécies H_2CO_2 e $[H_2CO_2]^{2-}$ adsorvidas no agregado de sete átomos de cobre. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 3.21 sendo perfeitamente concordantes com os dados experimentais obtidos por FT-IR para a adsorção do dioximetileno em zircónia, ZrO_2, em tória, ThO_2 e em titânia, TiO_2 [36]. A concordância entre os números de onda para o radical e para o anião consolida a observação de que, mesmo em agregados metálicos muito pequenos, a adsorção de espécies semelhantes que difiram apenas pela carga electrónica total é igual. Olivera e colaboradores [238,239] chegaram às mesmas conclusões para a adsorção de espécies com diferentes cargas em agregados muito maiores do que os usados neste trabalho.

Cu (111)	H_2CO_2 adsorvido em Cu_7 (4,3)		$[H_2CO_2]^{2-}$ adsorvido em Cu_7 (4,3)	
Sítio de adsorção	Ponte-curta	Ponte-cruzada	Ponte-curta	Ponte-cruzada
υ_{assim} **(CH_2) / cm^{-1}**	2877	2955	2663	2724
υ_{sim} **(CH_2) / cm^{-1}**	2871	2929	2710	2752
δ **(CH_2) / cm^{-1}**	1525	1521	1513	1522
w (CH_2) / cm^{-1}	1391	1366	1398	1380
τ **(CH_2) / cm^{-1}**	1158	1205	1227	1203
ρ **(CH_2) / cm^{-1}**	1094	1109	1113	1133
υ_{sim} **(CO_2) / cm^{-1}**	1056	1082	1076	1090
υ_{assim} **(CO_2) / cm^{-1}**	1003	962	1016	984
δ **(CO_2) / cm^{-1}**	611	592	603	585
υ_{assim} **(OCu) / cm^{-1}**	428	329	368	218
υ_{sim} **(OCu) / cm^{-1}**	400	366	344	268

Tabela 3. 21. Números de onda vibracionais para o H_2CO_2 e para o $[H_2CO_2]^{2-}$ adsorvidos em Cu_7 (111). Valores experimentais: ZrO_2[υ_{assim}(CH_2)-2970; υ_{sim}(CH_2)-2765; δ(CH_2)-1490; w (CH_2)-1410; τ(CH_2)-1315; ρ(CH_2) e υ(CO)-1255 a 890]; ThO_2[υ_{assim}(CH_2)-2960; υ_{sim}(CH_2)-2750; δ(CH_2)-1495; w (CH_2)-1405; τ(CH_2)-1280; ρ(CH_2) e υ(CO)-1180 a 920]; TiO_2[υ_{assim}(CH_2)-2950; υ_{sim}(CH_2)-2868; δ(CH_2)-1482; w (CH_2)-1418; τ(CH_2)-1300; ρ(CH_2) e υ(CO)-1251 a 1070].

Os números de onda vibracionais para o *stretching* O-Cu são mais elevados para a adsorção na ponte-curta e são consequência da interacção directa com os átomos da superfície. Quando são comparados os números de onda das espécies adsorvidas com os das espécies no vácuo, os números de onda mais baixos para o modo de *stretching* C-O nas espécies adsorvidas mostram o enfraquecimento das ligações entre os átomos de carbono e de oxigénio aquando do fenómeno de adsorção química. A diferença entre os valores dos números de onda vibracionais para os modos de *stretching* C-H no caso do H_2CO_2 e do $[H_2CO_2]^{2-}$ em fase gasosa não se verifica nas formas adsorvidas, o que revela a semelhança entre as duas espécies situadas sobre a superfície.

A adsorção de um átomo de oxigénio colocado numa cavidade fcc do agregado Cu_7 foi também estudada dado que este sítio foi apontado como sendo o que estabiliza mais fortemente o oxigénio atómico em superfícies de metais de transição. O objectivo deste estudo foi o de comparar a energia total do dioximetileno adsorvido na superfície de cobre com a energia total do formaldeído no estado gasoso e do oxigénio atómico adsorvido. Deste modo seria possível ter uma descrição da termodinâmica da competição entre as reacções de dessorção de formaldeído e de formação do formato. A diferença entre as energias totais $E_{tot}(H_2CO_2 - Cu_7)$ e $E_{tot}(H_2CO) + E_{tot}(O - Cu_7)$ é de –77,2 kJmol^{-1} para a adsorção do dioximetileno numa ponte-curta e de –114,6 kJmol^{-1} para a adsorção na ponte--cruzada. Este resultado mostra que o H_2CO_2 adsorvido é mais estável que o sistema $H_2CO_{(g)} + O_{(ads)}$. A reacção para a formação deste intermediário é termodinamicamente favorável e este intermediário deverá ocorrer na reacção esquematizada em 3.3. A diferença na energia total entre os sistemas $[E_{tot}(HCO_2 - Cu_7) + E_{tot}(H - Cu_7) - E_{tot}(Cu_7)]$ e $[E_{tot}(H_2CO) + E_{tot}(O - Cu_7]$ é de –287,4 kJmol^{-1} para o formato adsorvido na ponte-curta e de –247,0 kJmol^{-1} para o formato adsorvido na posição de ponte-cruzada. O átomo de hidrogénio é adsorvido numa cavidade fcc, também esta apontada como sendo o sítio preferencial para a adsorção desta espécie. Assim, a conversão do formaldeído a formato é termodinamicamente possível.

Devido à inexistência de trabalhos experimentais e teóricos acerca da adsorção do dioximetileno em superfícies de metais de transição, foi também realizado um estudo mais aprofundado sobre a adsorção do dioximetileno numa superfície de cobre. Foi usado um agregado maior com 30 átomos de cobre dispostos em três camadas para a simulação da

superfície infinita, figura 3.26. O objectivo foi o de dar uma maior credibilidade aos resultados obtidos sobre este importante passo no mecanismo de oxidação catalítica do metanol.

Na tabela 3.22 são apresentados os resultados calculados para a adsorção do H_2CO_2 no agregado Cu_{30}(14,8,8) em ambos os sítios considerados no caso anterior. Neste agregado não se estudou a adsorção do anião pois verificou-se com o estudo no agregado mais pequeno que as duas espécies são, na forma adsorvida, uma mesma entidade.

Os resultados geométricos presentes na tabela 3.22 estão de acordo com os obtidos para a adsorção do H_2CO_2 no agregado de sete átomos (tabela 3.20). As diferenças nos comprimentos e ângulos de ligação são inferiores a 0,06 Å e 2°, respectivamente, verificando-se novamente que é possível estudar os fenómenos de adsorção química em superfícies metálicas modeladas por agregados pequenos. As distâncias dos átomos de oxigénio à superfície metálica no caso da adsorção na ponte-curta são ligeiramente superiores às verificadas no caso do agregado mais pequeno e o oposto é observado para o comprimento das ligações C-O. Os ângulos de ligação praticamente não variam.

H_2CO_2 / Cu_{30} (14,8,8)	Ponte-curta	Ponte-cruzada
E_{ads} / kJmol^{-1}	-342,9	-415,3
dist (O_1sup) / Å	1,915	1,640
dist (O_2sup) / Å	1,915	1,653
dist (CuO_1) / Å	1,917	2,374
dist (CuO_2) / Å	1,917	2,383
dist (CO_1) / Å	1,393	1,397
dist (CO_2) / Å	1,393	1,396
dist (CH) / Å	1,111	1,107
ang (OCO) / °	116,5	110,6
ang (HCH) / °	106,7	108,5
ang (O_1CH) / °	108,3	109,5
ang (O_2CH) / °	108,3	109,3
$q_{adsorvido}$ (Mulliken) / u. a.	-0,65	-0,64

Tabela 3. 22. Energia, geometria e cargas totais obtidas com a aproximação de Mulliken e NPA para o H_2CO_2 adsorvido numa ponte-curta e numa ponte-cruzada do agregado Cu_{30} (111). Para a adsorção numa ponte-cruzada, os índices a e b nos átomos de oxigénio referem-se aos átomos colocados sobre uma cavidade hcp e sobre uma cavidade fcc, respectivamente.

A carga total prevista pelo método de Mulliken é de aproximadamente 0.65 *e*. Para a adsorção do H_2CO_2 na ponte cruzada observa-se um comportamento mais diferenciado do que o obtido no agregado mais pequeno. Neste caso a distância do átomo de oxigénio à superfície é menor para o átomo colocado sobre uma cavidade hcp. De qualquer modo observa-se uma maior equivalência entre as duas cavidades. Por isso, a diferença nas distâncias oxigénio-superfície são muito menores originando valores bastante próximos. A forma de adsorção à superfície é semelhante à observada para a ponte-curta, isto é, com o grupo O-C-O a fazer uma espécie de ponte (figura 3.26). Esta semelhança entre a adsorção nas duas pontes estudadas é também verificada na carga total no adsorvido cujo valor é de 0.64 u. a. para a adsorção na ponte-cruzada.

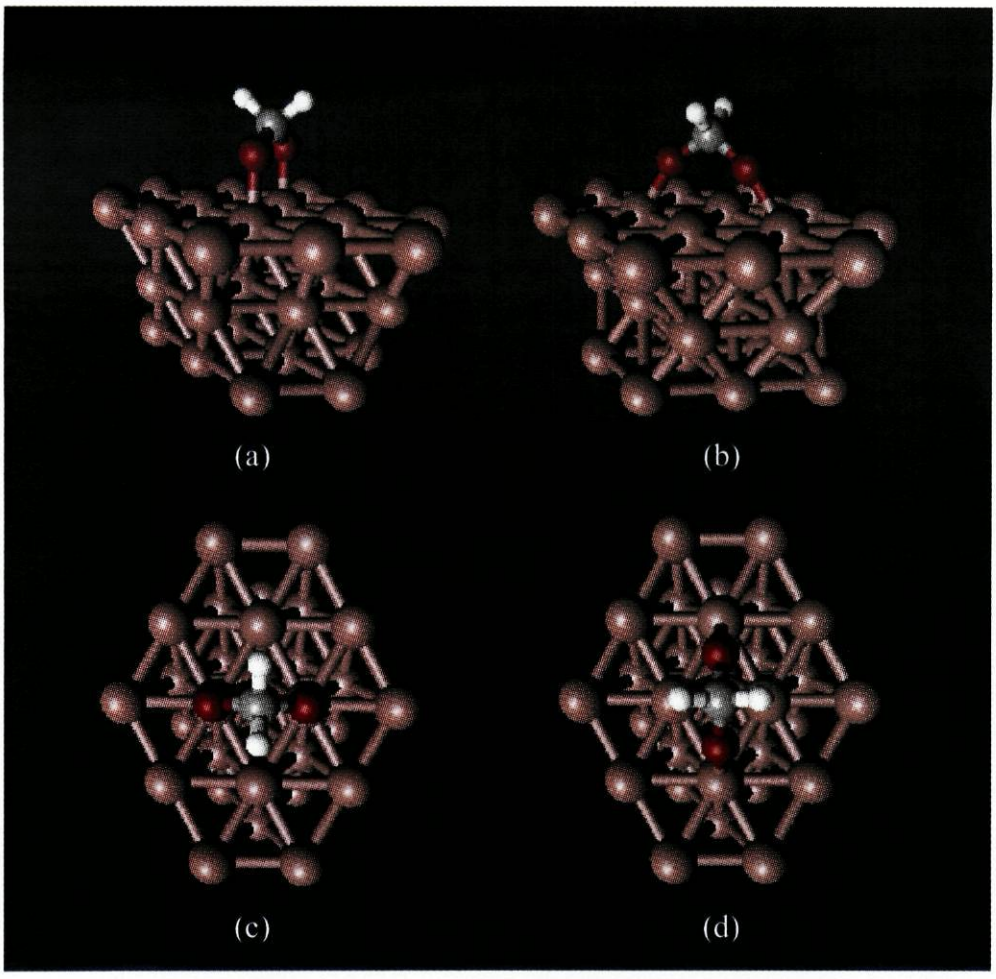


Figura 3. 26. Geometria optimizada do dioximetileno adsorvido no agregado Cu_{30}. Vista lateral do H_2CO_2 adsorvido numa ponte-curta (a) e numa ponte-cruzada (b). Vista de cima do H_2CO_2 adsorvido numa ponte-curta (c) e numa ponte-cruzada (d).

Os números de onda vibracionais para a adsorção do H_2CO_2 no agregado Cu_{30} são apresentados na tabela 3.23.

H_2CO_2 / Cu_{30} (14,8,8)	Ponte-curta	Ponte-cruzada
υ_{assim} (CH_2) / cm^{-1}	2851	2922
υ_{sim} (CH_2) / cm^{-1}	2859	2905
δ (CH_2) / cm^{-1}	1503	1522
w (CH_2) / cm^{-1}	1379	1380
τ (CH_2) / cm^{-1}	1221	1210
ρ (CH_2) / cm^{-1}	1090	1118
υ_{sim} (CO_2) / cm^{-1}	1054	1104
υ_{assim} (CO_2) / cm^{-1}	1023	975
δ (CO_2) / cm^{-1}	614	592
υ_{sim} (OCu) / cm^{-1}	410	309
υ_{assim} (OCu) / cm^{-1}	400	277

Tabela 3. 23. Números de onda vibracionais para o H_2CO_2 adsorvidos em Cu_{30} (111).

Os resultados obtidos são bastante próximos dos obtidos para o agregado mais pequeno. Exceptuam-se os números de onda referentes aos modos de *stretching* O-Cu, devido às diferenças observadas para a distância à superfície.

A variação da energia de adsorção com a inclinação do plano da molécula O-C-O é ilustrada na figura 3.27 quer para a adsorção do H_2CO_2 e do $[H_2CO_2]^{2-}$ no agregado Cu_7 quer para a adsorção do H_2CO_2 no agregado Cu_{30}. Os resultados obtidos mostram que tanto o radical como o anião são estabilizados mais eficientemente no sítio de ponte cruzada se o plano O-C-O for perpendicular à superfície. O máximo da energia de

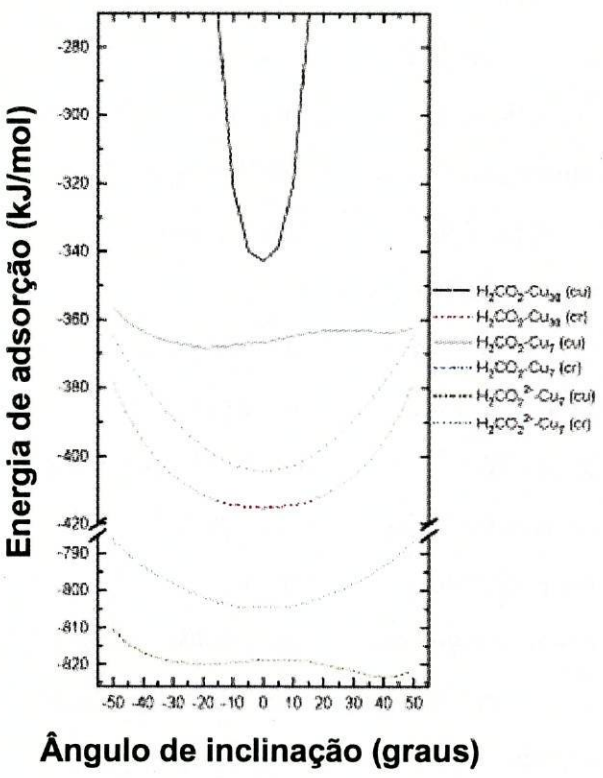


Figura 3. 27. Comparação do efeito de inclinação do plano O-C-O na energia de adsorção das espécies H_2CO_2 e $[H_2CO_2]^{2-}$ em pontes-curtas (cu) e em pontes-cruzadas (cr) dos agregados Cu_7 e Cu_{30} usados para simular a superfície (111) de cobre.

adsorção ocorre exactamente para um ângulo de inclinação de 0°. A variação da energia com o ângulo de inclinação do plano O-C-O é semelhante nos dois agregados considerados sendo a única diferença devida ao valor da energia de adsorção absoluta. O mesmo se passa quando se compara a variação na energia de adsorção para o caso do anião.

Um comportamento diferente é observado para a adsorção na ponte-curta. A conformação com o plano O-C-O normal à superfície é mais favorável apenas para a adsorção do radical no agregado maior. Esta forma de adsorção era previsível, pois permite a maximização da interacção com os átomos de cobre da ponte-curta. No agregado mais pequeno verifica-se que a inclinação do plano O-C-O favorece a adsorção. A explicação possível é a de que a deficiente deslocalização da carga na superfície metálica, devido ao menor tamanho do agregado, causa o aparecimento de alguma carga negativa na superfície. Esta carga negativa favorece a interacção dos átomos de hidrogénio com a superfície pois estes encontram-se carregados positivamente.

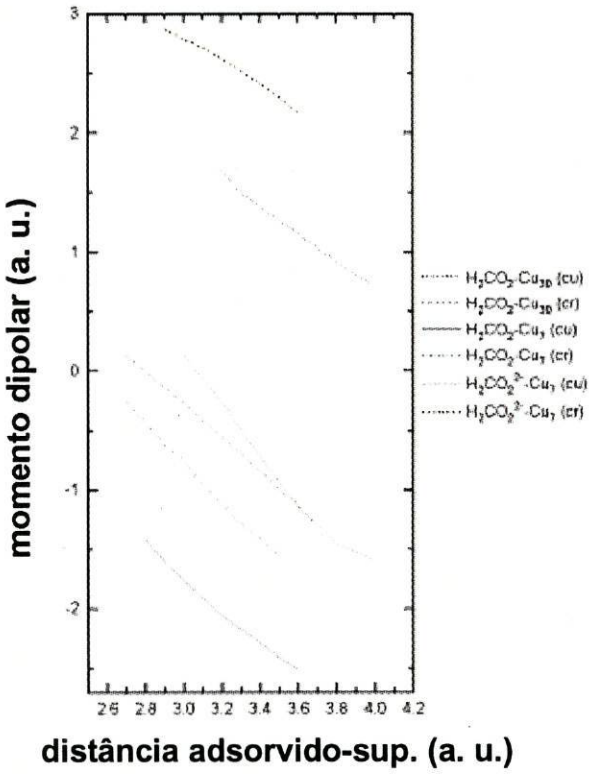


Figura 3. 28. Variação do momento dipolar com a distância do H_2CO_2 e do $[H_2CO_2]^{2-}$ à ponte-curta (cu) e à ponte-cruzada (cr) da superfície de cobre (111) simulada com os agregados Cu_7 e Cu_{30}.

A variação da componente do momento dipolar normal à superfície com a distância do adsorvido à superfície metálica é apresentada na figura 3.28. O comportamento linear indica que a ligação tem um carácter predominantemente iónico e os declives das curvas apresentadas na figura 3.28 são de cima para baixo: –1,68; -1,43; -1.35; -1,63; -1,18 e –1,06 *e*.

A elevada energia de adsorção obtida para o H_2CO_2 em cobre mostra que esta espécie é estável nesta superfície, o que comprova os resultados experimentais onde se mostra que o dioximetileno é um possível intermediário na reacção de oxidação do metanol. A razão que leva à dificuldade na detecção desta espécie através de estudos experimentais, deve-se ao facto do formato e o hidrogénio adsorvidos serem ainda mais estáveis que o

dioximetileno, como foi referido anteriormente. Assim, a reacção $H_2CO_{(ads)} \longrightarrow HCO_{2\,(ads)}$ deverá ocorrer muito rapidamente e o intermediário nesta reacção deve existir numa fracção de tempo muito baixa quando comparada com o limite de detecção da maioria das técnicas experimentais. Possivelmente, esta espécie só será detectada com técnicas experimentais com limites de detecção na ordem dos fentosegundos. Este tipo de técnicas está ainda a ser desenvolvido mas o seu enorme interesse para o estudo de reacções químicas levou a que Ahmed Zewail fosse distinguido em 1999 pela Academia Sueca das Ciências com o Prémio Nobel da Química. Uma questão levantada neste estudo e para a qual ainda não se vislumbra uma explicação é a da razão pela qual o sítio de adsorção preferido para o dioximetileno ser a ponte-cruzada enquanto que no caso do formato é a ponte-curta.

3.5 Adsorção do formilo

As reacções do metanol na fase líquida têm sido também muito estudadas, pois este composto orgânico surge como um dos candidatos mais fortes para células de combustível. O interesse no metanol advém do facto de ser um composto barato, fácil de armazenar e de transportar e de possuir uma densidade energética elevada da ordem de 1kWh/kg [40]. Na ocorrência de uma escassez de hidrocarbonetos fósseis, o facto do metanol ser facilmente produzido a partir da biomassa ou do gás de síntese é também muito vantajoso [40]. O metanol tem, no entanto, algumas desvantagens. Devido à sua actividade muito mais baixa, por exemplo, quando comparado com o hidrogénio molecular, é necessário o uso de catalisadores de metais preciosos como a platina ou o ouro de modo a ser possível a obtenção de bons rendimentos de reacção. Existem, contudo, outros compostos orgânicos com características semelhantes às do metanol. A preferência por esta substância deve-se provavelmente ao facto da oxidação completa do metanol a dióxido de carbono gerar 6 electrões enquanto que o formaldeído e o ácido fórmico geram, respectivamente, 4 e 2 electrões. A oxidação de compostos orgânicos de cadeias carbonadas mais longas é geralmente incompleta [41-46].

O facto da oxidação do metanol em meio alcalino originar sensivelmente os mesmos intermediários e produtos da oxidação na fase gasosa parece indicar que o mecanismo da

reacção de oxidação do metanol deverá ser semelhante nos dois casos. Foi proposto [47] o uso de um meio alcalino para as células de combustível. Um dos mecanismo propostos é o seguinte:

$$CH_3OH \xrightarrow{-H} CH_3O_{(ads)} \xrightarrow{-H} H_2CO_{(ads)} \longrightarrow \text{"intermed. reactivo"} \begin{array}{l} \longrightarrow HCO_2^- \\ \longrightarrow CO_2 \end{array} \qquad 3.4$$

O intermediário reactivo que aparece na equação 3.4 é o formilo, HCO [48-58]. Este intermediário foi também identificado nas reacções em fase gasosa do metanol em Ni (100) e na superfície (001) de ruténio [59,63]. Não existem muitos dados experimentais para a reacção do metanol em meio alcalino ao contrário do que acontece em meio ácido. Em meio ácido, em vez do metoxilo, do formaldeído e do formilo são propostos os intermediários CH_2OH, CHOH e OCH. Existem porém alguns trabalhos onde se propõe a co-existência das espécies HCO e OCH adsorvidas [64]. As espécies que ocorrem em meio ácido foram já identificadas através de estudos realizados com FTIR [65].

O papel do HCO nos últimos passos de reacção não está ainda bem esclarecido. Esta espécie foi proposta como sendo o intermediário reactivo nas superfícies de platina [48-55], de prata [56] e de ouro [48,51,56-58]. Pensa-se que participa na reacção de produção do formato segundo:

$$HCO_{(ads)} + OH_{(ads)} \longrightarrow HCOOH \qquad 3.5$$

$$HCOOH + OH^- \longrightarrow HCOO^- + H_2O \qquad 3.6$$

Foi também proposto [55] que este intermediário é envolvido na formação de "venenos químicos" que não foram bem identificados. Um deles deverá ser o monóxido de carbono. Os "venenos químicos" são apenas oxidados a potenciais acima de 0,72 *eV* e dão origem a dióxido de carbono como indicado na equação:

$$HCO \longrightarrow \text{"venenos químicos"} + nOH_{(ads)} \longrightarrow CO_2 \qquad 3.7$$

As únicas indicações da possível existência do HCO referem-se aos trabalhos de

SERS [48] onde foi estudada a decomposição do metanol em ouro e de IR [49] onde se estudou a reacção de oxidação do metanol numa superfície de platina. No caso da superfície de ouro foi atribuída a banda a 1640 cm^{-1} ao modo de *stretching* C-O no intermediário HCO adsorvido. O estudo na superfície de platina revelou uma banda a $\approx$ 1700 cm^{-1} que deve ser devida a uma espécie contendo uma ligação dupla C=O como acontece com o formilo adsorvido. As diferenças verificadas entre as superfícies com os índices (100), (110) e (111) de platina e ouro são mínimas o que parece indicar uma adsorção fraca dos intermediários de reacção [51].

O cobre foi indicado como sendo capaz de promover, ainda que levemente, a oxidação do ácido fórmico [66,67]. Esta observação está de acordo com a não detecção de "venenos químicos" nas superfícies de platina coberta com alguns átomos de cobre [66,68]. De igual modo, não foram detectados "venenos" nas superfícies de ouro [58,69].

O formilo é proposto como sendo o intermediário na reacção principal de formação do formato (equações 3.5 e 3.6) e também na reacção paralela onde ocorre a produção dos "venenos químicos" (equação 3.7). Como ambos os mecanismos, produção de $HCOO^-$ e CO_2, ocorrem na platina enquanto que no cobre e no ouro não se observa a produção de CO_2, é de admitir que a adsorção na platina é diferente da adsorção no cobre ou no ouro.

Estas observações motivaram o estudo teórico da adsorção do HCO nas três superfícies em questão com o índice de Miller (111). Como para o estudo da adsorção do metoxilo, formato e dioximetileno, fizeram-se cálculos para a espécie no estado gasoso de modo a ser possível a avaliação da energia de adsorção e ao mesmo tempo para obter caracterizar os parâmetros geométricos desta espécie.

Na tabela 3.24 apresenta-se a energia total e os parâmetros geométricos para o HCO^+, HCO e o HCO^- no estado gasoso optimizados ao nível B3LYP/6-31+G*.

Espécies no vácuo	HCO^+	HCO	HCO^-
Energia / u. a.	-113.544	-113.856752	-113.868267
dist (CH) / Å	1.099	1.125	1.224
dist (CO) / Å	1.113	1.183	1.242
ang (OCH) / °	180.0	123.8	109.3

Tabela 3. 24. Energia total e geometria optimizada para as espécies HCO^+, HCO e HCO^- no vácuo.

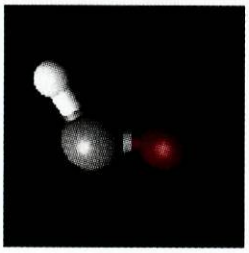


Figura 3. 29. HCO.

Observa-se uma diferença marcada nos comprimentos de ligação e no ângulo O-C-H para estas três espécies. O aumento do número de electrões do catião para o anião é o grande responsável pelo aumento dos comprimentos das ligações como facilmente se explica. O número de electrões no catião é de 10. Se fizermos a distribuição dos electrões segundo Lewis teremos um par de electrões envolvido na ligação C-H, uma ligação tripla C≡O e um par de electrões não compartilhado no átomo de oxigénio. Com a adição de um electrão no HCO e dois no caso do HCO^-, vamos ter novamente um par de electrões envolvido na ligação C-H. As diferenças ocorrem nas nuvens electrónicas dos átomos de carbono e de oxigénio. A ligação tripla passa a dupla e o oxigénio fica com dois pares de electrões não compartilhados. O átomo de carbono passa a ter um ou dois electrões não compartilhados conforme o caso. Assim, no caso do radical e do anião deixamos de ter uma espécie linear sendo o ângulo O-C-H tanto menor quanto mais electrões tiver a espécie. O fecho do ângulo O-C-H leva a um aumento dos comprimentos de ligação C-H e C-O.

Foram também calculados os números de onda vibracionais para estas espécies na fase gasosa (consultar apêndice A4). Os valores obtidos são apresentados na tabela 3.25.

Espécies no vácuo	HCO^+	HCO	HCO^-
ν (CH)	3254	2703	1823
ν (CO)	2263	1834	1435
w (CH)	856	1174	1315

Tabela 3. 25. Números de onda vibracionais (cm^{-1}) para as espécies HCO^+, HCO e HCO^- no vácuo (ver apêndice A4)

Devido ao maior comprimento de ligação C-H no anião, o número de onda para o modo de *stretching* C-H é muito mais baixo do que nas outras duas espécies estudadas. O mesmo efeito é observado para o *stretching* C-O. As ligações entre os átomos são mais fracas no caso do anião e mais fortes no caso do catião. Como o catião é uma molécula linear obteve-se mais um número de onda vibracional. Tem um valor exactamente igual ao calculado para o *wagging* C-H e corresponde a um modo de vibração muito semelhante com um movimento noutra direcção.

Para o estudo da adsorção do formilo nas superfícies de platina, cobre e ouro foram usados dois agregados metálicos (figura 3.30) para simular as superfícies (111) destes metais. Os resultados obtidos por um estudo *ab initio* para a adsorção do HCO nas

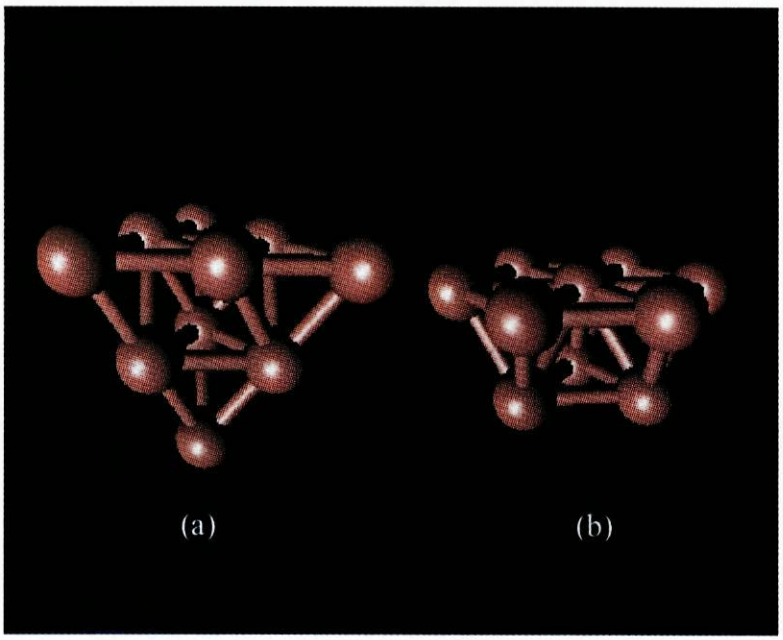


Figura 3. 30. Vista lateral dos agregados Cu_{10} usados para simular a superfície (111) de cobre. (a) Cu_{10} (6,3,1); (b) Cu_{10} (7,3).

superfícies de Ni (100) e (111) [186,187] mostraram que o formilo é adsorvido preferentemente nestas superfícies através do seu átomo de carbono com uma conformação η^1-HCO-C. Esta conformação é preferida àquela em que os átomos de carbono e de oxigénio interactuam simultaneamente com a superfície. Esta última forma de adsorção designa-se por η^2-HCO-C,O. Estas duas formas de adsorção encontram-se representadas na figura 3.31.



Figura 3. 31. Conformações η^1-HCO-C e η^2-HCO-C,O para o formilo adsorvido em superfícies de metais de transição.

Devido à preferência da adsorção na conformação η^1-HCO-C, procedeu-se ao estudo do HCO ligado inicialmente à superfície pelo átomo de carbono. Foram estudados os quatro sítios de adsorção de mais alta simetria presentes nas superfícies destes metais com o índice de Miller (111). Na figura 3.32 é apresentada a posição inicial do formilo sobre a superfície para cada um dos sítios de adsorção tratados. A geometria do adsorvido foi completamente optimizada à excepção da inclinação do plano O-C-H que foi mantido perpendicular à superfície. Os átomos metálicos foram tratados com a base LANL2DZ.

Os resultados obtidos para a energia de adsorção, parâmetros geométricos e cargas do HCO adsorvido num topo, ponte e em cavidades são apresentados na tabela 3.26. Após optimização, o formilo difundiu-se na superfície ocupando em todos os casos uma posição final muito diferente da posição de partida como se pode observar na figura 3.33.

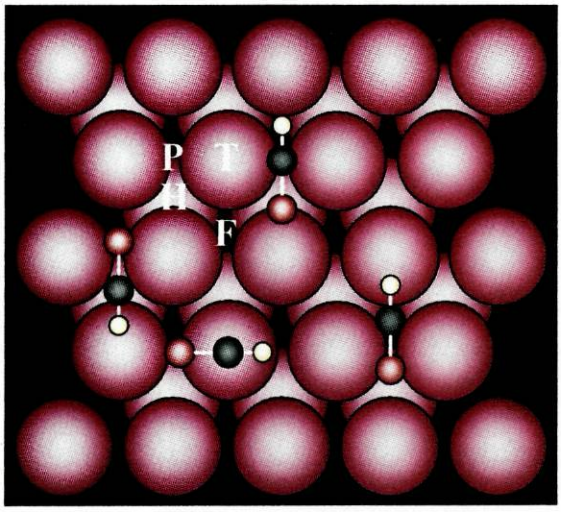


Figura 3. 32. Vista de cima da geometria inicial do HCO adsorvido num topo (T), numa ponte (P) e nas cavidades hcp (H) e fcc (F) da superfície (111) de cobre.

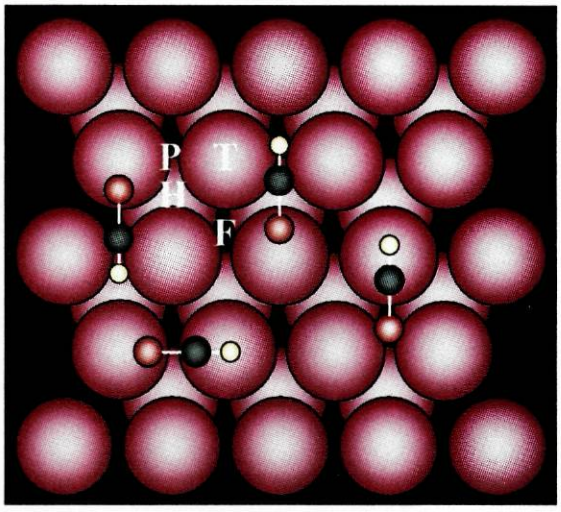


Figura 3. 33. Vista de cima da geometria optimizada do HCO adsorvido num topo (T), numa ponte (P) e nas cavidades hcp (H) e fcc (F) da superfície (111) de cobre.

HCO / Cu (111)	Topo[a]	Ponte[a]	Hcp[a]	Fcc[a]
E_{ads} / kJmol^{-1}	-67,2	-139,8	-119,9	-107,6
dist (CH) / Å	1,120	1,118	1,124	1,121
dist (CO) / Å	1,249	1,252	1,244	1,257
dist (Osup) / Å[b]	2,110	2,060	2,203	2,158
dist (Csup) / Å[b]	1,931	1,912	1,943	1,979
dist (CuO) / Å[c]	2,184	2,131	2,237	2,260
dist (CuC) / Å[c]	2,075	2,337	2,402	2,020
ang (HCO) / °	114,0	113,1	113,9	114,1
ang (OCsup) / °[d]	7,9	6,8	9,9	11,5
$q_{adsorvido}$ (NPA) / u. a.	-0,72	-0,74	-0,72	-0,79

Tabela 3. 26. Energia de adsorção, geometria optimizada e carga total no adsorvido (NPA) para o formilo adsorvido nos sítios de adsorção em topo, ponte e cavidades da superfície de cobre (111).[a]Posições antes da optimização. [b]Distância à superfície. [c]Distância aos átomos de cobre. [d]Desvio do eixo C-O da paralela à superfície.

As diferenças nas geometria optimizadas são pequenas devido à semelhança na conformação final de adsorção em todos os sítios estudados. Com a optimização da estrutura inicial com o átomo de carbono localizado sobre um átomo de cobre obtém-se uma estrutura final com os átomos de carbono e de oxigénio situados praticamente à mesma distância dos átomos de cobre. As diferenças nos valores calculados para estas distância são um pouco maiores para os outros casos estudados. A interacção do HCO com a superfície de cobre é bastante forte tendo como principal consequência o enfraquecimento da ligação C-O. O

comprimento desta ligação na espécie adsorvida é de aproximadamente 1,25 Å. Este valor é ligeiramente maior do que o comprimento da ligação dupla [218] verificada no formaldeído, 1,21±0.01 Å, e nos ácidos carboxílicos, 1,233±0,005 Å. O ângulo O-C-H é de aproximadamente 114°, um valor intermédio relativamente aos calculados para as espécies HCO e HCO^- na fase gasosa. Como era de esperar, a adsorção em sítios diferentes da superfície de cobre faz com que as maiores diferenças observadas na estrutura do HCO adsorvido se verifiquem para o comprimento de ligação C-O, apesar de ser inferior a 0,15 Å. Como se pode ver na figura 3.34.b, e também pelos valores do ângulo O-C-superfície na tabela 3.26, o eixo C-O nas espécies adsorvidas encontra-se praticamente paralelo ao plano da superfície. O ângulo de afastamento do eixo C-O da conformação paralela à superfície varia entre 6,8° para a adsorção inicial numa ponte e 11,5° para a adsorção inicial numa cavidade fcc.

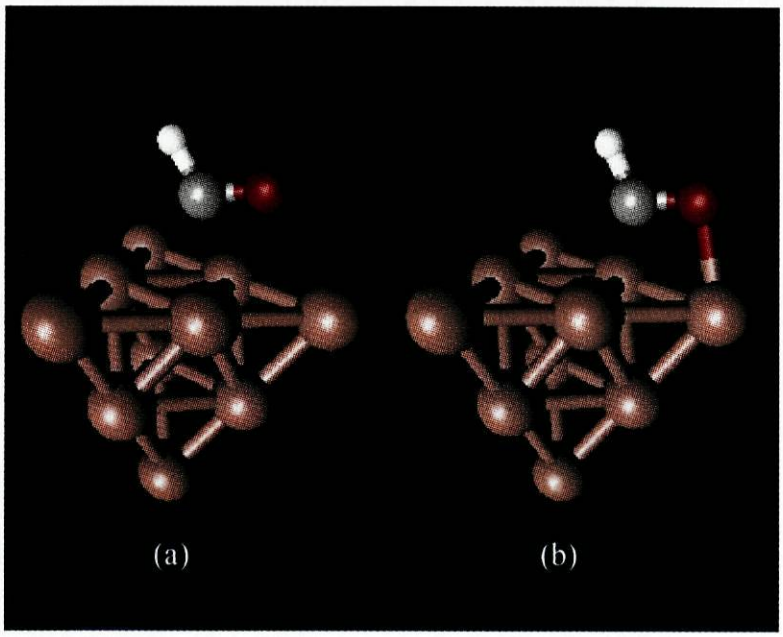


Figura 3. 34. Estrutura inicial (a) e estrutura optimizada mais estável (b) para o formilo adsorvido na superfície de cobre (111).

Apesar da semelhança das geometrias finais do formilo adsorvido nos diferentes sítios de adsorção considerados, a energia de adsorção varia largamente de posição para posição. O sítio de adsorção que melhor estabiliza o formilo é o que liga a posição de ponte à cavidade hcp e encontra-se ilustrado na figura 3.34.b. Antes da optimização, o átomo de carbono encontrava-se sobre uma ponte-curta (figura 3.34.a) e a conformação mais instável foi obtida para a posição inicial do átomo de carbono num topo. Optimizando a estrutura, o HCO passa a ligar-se à superfície com os átomos de carbono e de oxigénio praticamente

sobre dois átomos de cobre sendo esta conformação semelhante à forma de adsorção η^2-HCO-C,O. Uma observação curiosa que se pode retirar da tabela 3.26 é o facto da adsorção nas duas conformações mais estáveis se realizar com o átomo de oxigénio a uma distância mais curta dum átomo de cobre do que o que acontece com o átomos de carbono. Estas conformações mais estáveis correspondem às posições iniciais com o átomo de carbono numa ponte e numa cavidade hcp.

A carga, calculada através da aproximação NPA, transferida da superfície metálica para o radical é de 0,72 *e* para a adsorção do HCO num topo e numa cavidade hcp, de 0,74 *e* para a adsorção do HCO numa ponte e de 0,79 *e* para a adsorção do HCO numa cavidade fcc. Os valores obtidos confirmam que a espécie adsorvida na superfície de cobre tem características intermédias às das espécies HCO e HCO^- na fase gasosa.

O efeito da rotação em torno do átomo de carbono para o HCO adsorvido na conformação mais estável é apresentado na figura 3.35. Os parâmetros internos do HCO bem como a distância à superfície são os obtidos por optimização para o sítio de adsorção estudado. Para uma rotação de 180°, a conformação final do HCO é similar à obtida para o formilo adsorvido inicialmente numa cavidade fcc.

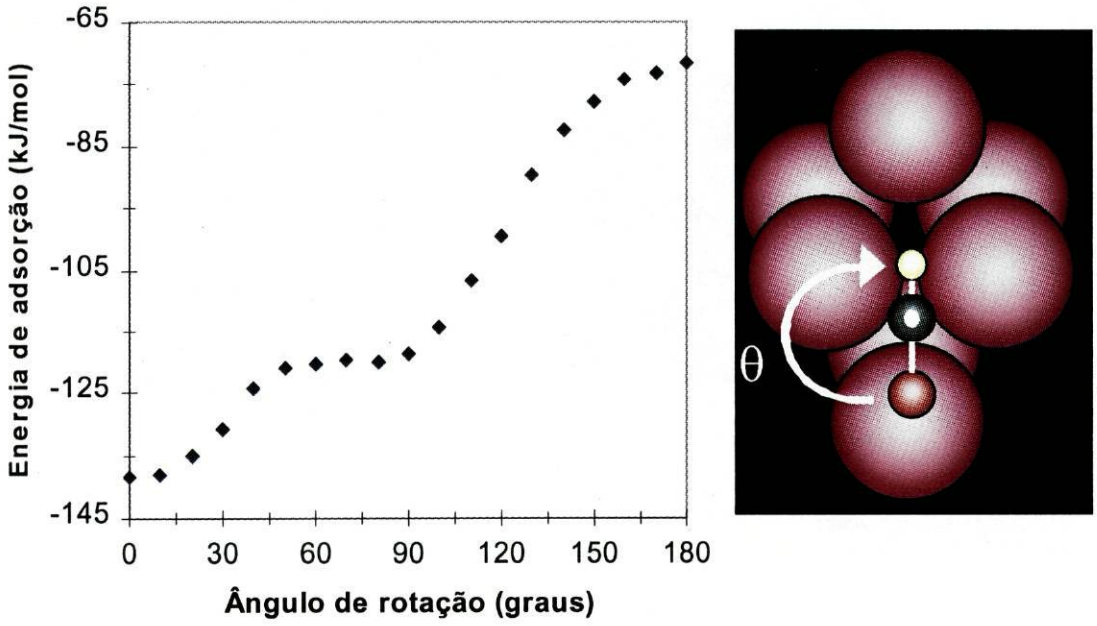


Figura 3. 35. Variação da energia de adsorção com a rotação do formilo em torno de um eixo imaginário normal à superfície e que passa pelo átomo de carbono.

A variação na energia para a rotação em torno do eixo C-superfície dos 0 aos 90° é de aproximadamente 20 $kJmol^{-1}$ e para a rotação dos 90 aos 180° é de $\approx$ 50 $kJmol^{-1}$. Para

comparação, pode citar-se o valor calculado da barreira de energia para a rotação do HCO na superfície de Ni (100) [186] inferior a 1 $kJmol^{-1}$. Contudo, os resultados de Yang e colaboradores foram obtidos para o HCO adsorvido com o átomo de carbono fixo nas posições iniciais de topo, ponte e cavidade. No presente trabalho permitiu-se o afastamento do átomo de carbono da sua posição inicial. A barreira de energia para a rotação do formilo na superfície de cobre é de 70 $kJmol^{-1}$ o que torna a rotação desta espécie adsorvida muito pouco provável.

Partindo dos parâmetros geométricos obtidos para a adsorção do HCO no sítio mais favorável da superfície de cobre (111), foi estudada a adsorção do HCO^+ e do HCO^- na superfície de cobre e também do HCO nas superfícies de Au (111) e Pt (111). Os resultados obtidos para as energias e geometrias de adsorção encontram-se na tabela 3.27 e são comparados com os obtidos para o sistema HCO/Cu(111) com mais alta energia de adsorção.

Índice (111)	HCO^+ / Cu	HCO / Cu	HCO^- / Cu	HCO / Au	HCO / Pt
E_{ads} / $kJmol^{-1}$	-469,4	-139,8	-267,4	-22,3	-252,1
dist (CH) / Å	1,114	1,118	1,122	1,114	1,095
dist (CO) / Å	1,249	1,252	1,254	1,211	1,318
dist (Osup) / Å[a]	2,021	2,060	2,115	2,560	1,820
dist (Csup) / Å[a]	1,918	1,912	1,927	2,156	1,497
dist (CuO) / Å[b]	2,104	2,131	2,178	2,798	1,987
dist (CuC) / Å[b]	2,334	2,337	2,355	2,603	2,067
ang (HCO) / °[c]	113,6	113,1	112,8	118,8	114,7
ang (OCsup) / °	4,7	6,8	8,6	19,5	14,2
$q_{adsorvido}$ (NPA) / u. a.	-0,67	-0,74	-0,76	-0,34	-0,39

Tabela 3. 27. Energia de adsorção, geometria optimizada e carga total para o formilo adsorvido nas superfícies de cobre, ouro e platina. Encontram-se também na tabela, para efeitos de comparação, os dados referentes à adsorção do HCO^+ e do HCO^- em cobre. [a]Distância à superfície. [b]Distância aos átomos de cobre. [c]Desvio do eixo C-O da paralela à superfície.

Como era de esperar, as diferenças observadas nos parâmetros geométricos do HCO^+ e do HCO^- adsorvidos na superfície (111) de cobre são idênticas às verificadas na espécies neutra.

A interacção do formilo com a superfície Au (111)apresenta-se como sendo uma adsorção muito fraca. A baixa energia de adsorção e a grande distância do HCO à superfície de ouro são características de uma adsorção física. Devido à fraca interacção com a

superfície não se verifica o enfraquecimento e consequentemente o alongamento da ligação C-O. O ângulo O-C-H é mais aberto no caso da adsorção no ouro e o eixo C-O encontra-se cerca de 20°desviado do plano paralelo à superfície. A transferência de carga calculada para a interacção do HCO com a superfície de ouro é metade do valor obtido para a superfície de cobre e a causa principal ter origem na maior distância do formilo à superfície metálica. A adsorção mais fraca do formilo na superfície de ouro é paralela aos resultados obtidos para a adsorção do metoxilo na mesma superfície. A interacção de ambas as espécies é muito mais fraca na superfície de ouro do que na de cobre e esta parece ser uma característica generalizável para as outras espécies formadas durante a oxidação do metanol.

Na tabela 3.27 são também apresentados os resultados obtidos para a interacção do formilo com a superfície (111) de platina. Neste caso a energia de adsorção é muito elevada (≈ 250 kJmol^{-1}) e esta forte interacção provoca uma aproximação bastante grande do formilo à superfície metálica. O átomo de carbono encontra-se 0,3 Å mais próximo da superfície de platina do que o observado para a superfície de cobre. Tal como acontece nas superfícies de cobre e de ouro, o comprimento de ligação C-H para o HCO adsorvido em Pt (111) permanece com um valor bastante próximo do calculado na fase gasosa. O comprimento da ligação C-O é muito superior aos obtidos quer para o formilo na fase gasosa quer para o formilo adsorvido nas superfícies de cobre e de ouro, o que parece indicar uma preferência para a cisão da ligação C-O catalisada pela superfície de platina. No entanto, esta observação não é confirmada pelos dados experimentais, onde se propõe que é a ligação C-H que sofre cisão formando-se assim monóxido de carbono. O comprimento de ligação C-O para o HCO adsorvido na platina é bastante menor que o valor experimental para esta ligação no metanol, 1,428±0,005 Å [218]. Os comprimentos de ligação C-O no HCO adsorvido em Pt (111) situa-se entre os valores para uma ligação dupla C=O e para uma ligação simples C-O. A forte interacção com a superfície de platina leva ao alongamento da distância C-O para a espécie adsorvida. O eixo C-O do formilo adsorvido em Pt (111) encontra-se 14,2° afastado do plano paralelo à superfície. Ao contrário do que seria de esperar devido à forte interacção do HCO com a platina, a carga total no adsorvido é de –0,39 *e*, um valor similar ao calculado para a superfície de ouro.

Foram calculados os modos normais vibracionais para o formilo adsorvido nas três superfícies e os resultados encontram-se na tabela 3.28.

Índice (111)	HCO / Cu	HCO / Au	HCO / Pt
υ (CH) / cm^{-1}	2812	2844	3103
υ (CO) / cm^{-1}	1507	1693	1184
δ (CH) / cm^{-1}	1335	1232	1205
w (CH) / cm^{-1}	557	540	824
υ (Csup) / cm^{-1}	375	351	600
υ (HCOsup) / cm^{-1}	255	164	461

Tabela 3. 28. Números de onda vibracionais para o radical formilo adsorvido nas superfícies (111) de cobre, ouro e platina.

Estes resultados mostram que a ligação do intermediário HCO às superfícies metálicas consideradas é mais forte no caso da platina e mais fraca para a superfície de ouro. Os valores obtidos para o modo de *stretching* HCO-superfície são 461 cm^{-1} para a platina, 255 cm^{-1} para o cobre e 164 cm^{-1} para o ouro. Dos resultados apresentados na tabela 3.28 para o modo de *stretching* υ(CO), conclui-se que a ligação entre os átomos de carbono e o de oxigénio é enfraquecida na adsorção à platina. O número de onda calculado é de 1184 cm^{-1}. Este valor é bastante próximo do da banda experimental, 1190 cm^{-1}, atribuída à espécie η^2-HCO adsorvida na superfície Ru (001) [61,62]. Beden e colaboradores estudaram a reacção do metanol sobre uma superfície de platina [49] e atribuíram a banda que aparece no espectro de infra-vermelho a 1700 cm^{-1} a uma espécie com uma ligação dupla. Propuseram que esta banda era devida ao formilo adsorvido com a conformação η^1-HCO-C. A forte adsorção química prevista no presente estudo teórico juntamente com os resultados experimentais descritos na literatura parecem indicar que ambos os tipos de adsorção podem ocorrer, como já foi proposto para a superfície Ru (001) [61,62]. O comprimento de ligação C-O mais curto calculado para a adsorção em Cu (111) e Au (111) origina números de onda mais elevados para o modo de stretching υ(CO) nestas superfícies quando se comparam os resultados com os obtidos para a adsorção na platina. Esses valores são de 1507 cm^{-1} e 1693 cm^{-1} para o formilo adsorvido nas superfícies de cobre e de ouro, respectivamente. O valor obtido para a adsorção em ouro é próximo do obtido experimentalmente por SERS (banda forte a 1640 cm^{-1}) atribuído ao modo de *stretching* C-O no formilo. Os valores calculados para o modo de stretching C-H são semelhantes para o formilo adsorvido em cobre e ouro, obtendo-se um valor mais alto para a adsorção na superfície (111) da platina.

A variação da energia com a distância do HCO às três superfícies consideradas é

ilustrada na figura 3.36. A variação da energia de adsorção com a distância do HCO à superfície é pequena para o ouro, sendo o efeito mais acentuado para a superfície da platina.

O tipo de ligação à superfície foi estudado recorrendo ao método proposto por Bagus e colaboradores [229-233]. Na figura 3.37 é apresentada a variação do momento dipolar com a distância do HCO à superfície metálica. O comportamento rectilíneo obtido para a adsorção em cobre significa que a ligação à superfície tem um carácter fortemente iónico e o declive da recta é de –0,64 a. u. Uma ligeira curvatura é observada para a adsorção na superfície de ouro, sendo o carácter da ligação nesta superfície menos iónico do que no caso do cobre. O declive para o caso do ouro é de –0,21 u. a. e este valor está de acordo com a menor transferência de carga verificada quando se compara com a superfície de cobre. A variação do momento dipolar com a distância do adsorvido à superfície de platina tem uma curvatura acentuada. Daqui se conclui que a ligação do intermediário HCO a esta superfície tem elevado carácter covalente.

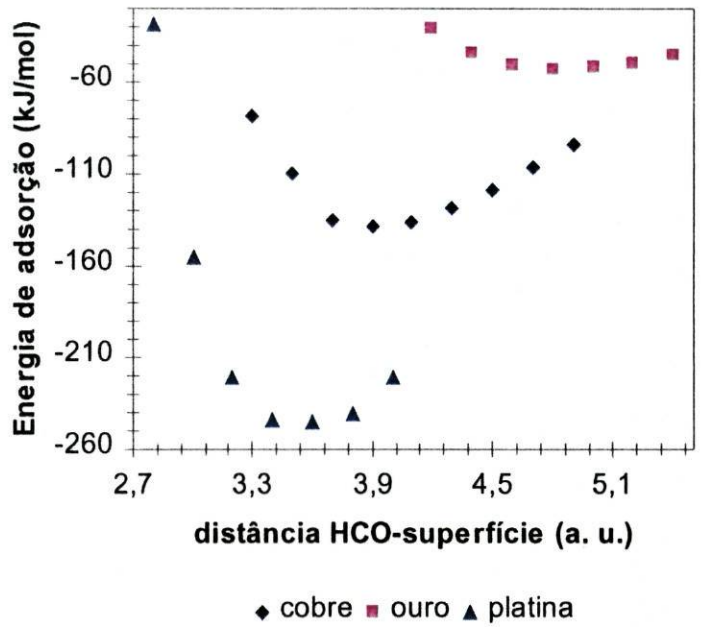


Figura 3. 36. Variação da energia de adsorção com a distância do formilo às superfícies de cobre, prata e ouro.

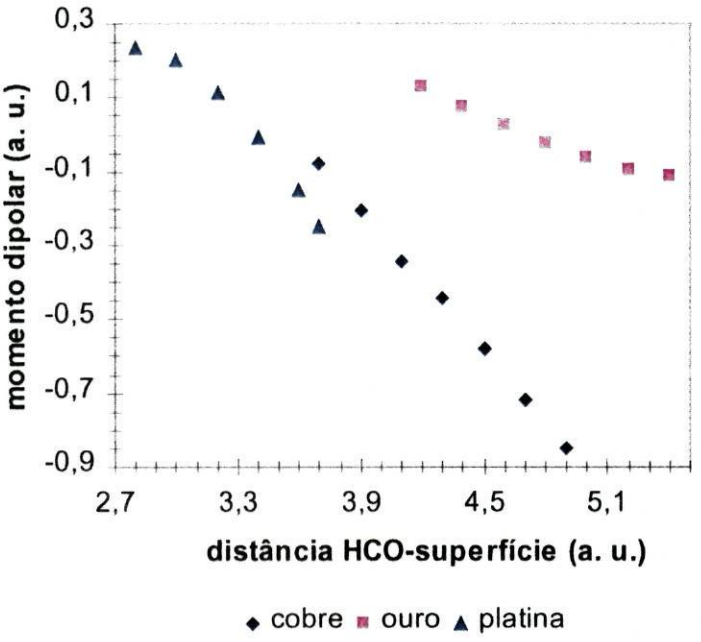


Figura 3. 37. Variação do momento dipolar com a distância do formilo às superfícies de cobre, prata e ouro.

Em suma, esta parte do trabalho permite concluir que a não observação de venenos

químicos aquando da reacção de oxidação do metanol catalisada pelas superfícies de cobre e de ouro é devida a uma fraca adsorção nestas superfícies quando comparada com a adsorção das mesmas espécies na superfície de platina. As características da adsorção na platina são bastantes distintas sendo a distância do adsorvido à superfície bastante pequena e a adsorção muito forte. A geometria interna do formilo adsorvido é bastante distinta da calculada para a espécie no estado gasoso, confirmando a existência de uma interacção muito forte. A ligação à superfície tem um carácter predominantemente covalente quando a adsorção ocorre na platina enquanto que em cobre o carácter da ligação é fortemente iónico. No caso da adsorção na superfície de ouro, a grande distância à superfície é característica de uma interacção muito fraca apontando que esta adsorção deverá ser física. Por outro lado, devido à escassez de resultados experimentais, esperamos que este trabalho possa contribuir para a interpretação de resultados futuros. Os resultados obtidos servem quer para estudos na fase gasosa, quer na fase líquida, pois as diferenças nos números de onda de todos os modos vibracionais entre estas duas fases são sempre inferiores a 100 cm^{-1} [52].

3.6 Adsorção do metanol e do formaldeído

Seguidamente vão ser apresentados os resultados referentes à adsorção das moléculas de metanol (tabela 3.29) e formaldeído (tabela 3.30) na superfície de cobre (111). Para o estudo da adsorção do metanol em cobre foi usado um agregado bastante maior, composto por 22 átomos e apresentado na figura 3.38, do que os usados nos estudos apresentados anteriormente. Procedeu-se desta forma pois o metanol é uma molécula, que ao contrário das espécies estudadas anteriormente, deverá ser adsorvida na superfície com uma orientação do eixo C-O bastante inclinada em relação à normal à superfície. Por esta razão, o metanol deverá interactuar com um número mais elevado de átomos da superfície. Foram usadas duas bases distintas para o tratamento dos átomos de

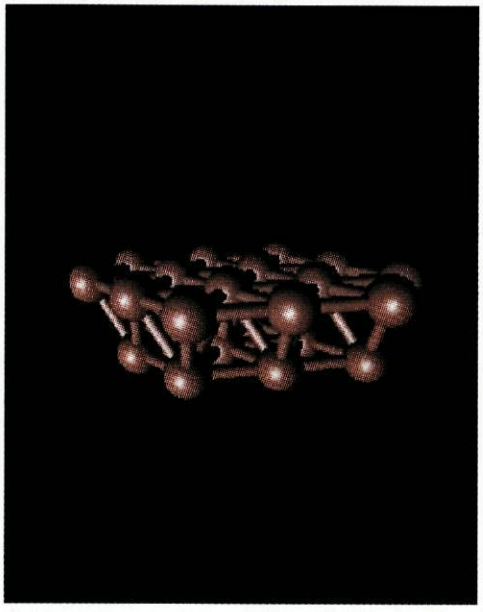


Figura 3. 38. Agregado Cu_{22}.

cobre. Usou-se a base LANL2DZ para os átomos de cobre mais próximos da zona de adsorção, quatro da primeira camada e três da segunda, enquanto que os restantes átomos foram tratados com a base LANL2MB. Esta última base é semelhante à LANL2DZ pois também usa os pseudopotenciais de Hay e Wadt [219-221] para a descrição dos 10 electrões mais internos do átomo de cobre. A diferença entre as duas bases é devida ao uso de uma base mínima para a descrição dos 19 electrões mais externos no caso da base LANL2MB. A base 6-31G** foi usada para os átomos não metálicos.

Metanol	Fase gasosa	Adsorvido em Cu (111)
E_{tot} / u. a.	-115,722	——
E_{ads} / kJmol^{-1}	——	-34,7
dist (CH_a) / Å	1,093	1,093
dist (CH_b) / Å	1,101	1,101
dist (CH_c) / Å	1,101	1,099
dist (CO) / Å	1,417	1,422
dist (OH_d) / Å	0,965	0,970
dist (Osup) / Å[a]	——	3,397
dist (Csup) / Å[a]	——	4,064
dist ($H_d$sup) / Å[a]	——	2,449
dist (CuO) / Å[b]	——	3,563
dist (CuC) / Å[b]	——	4,201
dist (CuH_d) / Å[b]	——	2,679
ang (H_aCO) / °	106,9	107,3
ang (H_bCO) / °	112,9	112,4
ang (H_cCO) / °	112,9	112,1
ang (COH_d) / °	107,9	107,5
ang (COsup) / °[c]	——	28,0
died (H_aCOH_b) / °	118,5	118,3
died (H_aCOH_c) / °	118,4	118,9
died (H_bCOH_c) / °	123,1	122,8
$q_{adsorvido}$ (NPA) / u. a.	——	0,08

Tabela 3. 29. Energia e geometria do metanol no vácuo e adsorvido na superfície (111) de cobre. [a]Distância à superfície. [b]Distância aos átomos de cobre. [c]Desvio do eixo C-O da paralela à superfície.

Os resultados optimizados para o metanol adsorvido na superfície (111) de cobre são comparados na tabela 3.29 com os obtidos para o metanol no vácuo. A estrutura final para o metanol adsorvido em Cu (111) é apresentada na figura 3.39. Como se pode verificar, as

diferenças entre os parâmetros geométricos internos são muito pequenas. Esta observação deve-se ao facto da interacção com a superfície metálica ser bastante fraca. A distância dos átomos de oxigénio e de carbono à superfície é 3,4 e 4,1 Å, respectivamente, enquanto que a energia de adsorção é de apenas 35 $kJmol^{-1}$. A carga trocada com a superfície é muito pequena, aproximadamente 0,1 *e*. O eixo C-O encontra-se 28° desviado da paralela à superfície. É de salientar na figura 3.39 a curiosa posição do átomo de hidrogénio do grupo álcool. As propostas experimentais indicam que o átomo de oxigénio do metanol se liga à superfície pelos pares de electrões não compartilhados. Os resultados teóricos apontam noutra direcção, isto é, com os pares electrónicos mais afastados da superfície. Esta é a conformação mais estável pois apesar de se iniciarem os cálculos usando uma geometria de partida em que o átomo de hidrogénio se encontra mais afastado da superfície, este após optimização recoloca-se sempre da maneira ilustrada na figura 3.39.

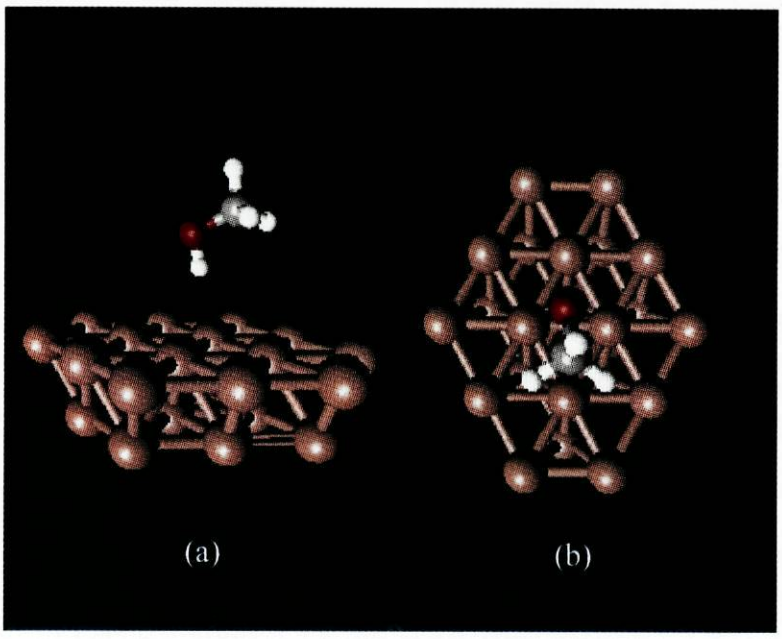


Figura 3. 39. Geometria optimizada para o metanol adsorvido na superfície de cobre.

Os resultados obtidos para o formaldeído adsorvido na superfície (111) de cobre são comparados com os obtidos para a espécie gasosa na tabela 3.30.

Tal como no caso da adsorção do metanol, o formaldeído é fracamente adsorvido na superfície de cobre. A energia de adsorção calculada usando o agregado metálico Cu_7 (figura 3.17) é de 11 $kJmol^{-1}$. As diferenças entre a geometria da espécie adsorvida e do formaldeído no estado gasoso são mínimas e o formaldeído adsorvido encontra-se com o eixo C-O bastante inclinado em relação à normal à superfície (62,7°).

Formaldeído	Fase gasosa	Adsorvido em Cu (111)
E_{tot} / u. a.	-114,501	——
E_{ads} / kJmol^{-1}	——	-11,0
dist (CH_a) / Å	1,111	1,109
dist (CH_b) / Å	1,111	1,109
dist (CO) / Å	1,207	1,209
dist (Osup) / Å[a]	——	3,044
dist (Csup) / Å[a]	——	3,597
dist (CuO) / Å[b]	——	3,381
dist (CuC) / Å[b]	——	3,832
ang (H_aCO) / °	122,4	122,2
ang (H_bCO) / °	122,4	122,2
ang (HCH) / °	115,2	115,6
ang (COsup) / °[c]	——	27,3
$q_{adsorvido}$ (Mulliken) / u. a.	——	0,07

Tabela 3. 30. Energia e geometria do formaldeído no vácuo e adsorvido na superfície (111) de cobre. [a]Distância à superfície. [b]Distância aos átomos de cobre. [c]Desvio do eixo C-O da paralela à superfície.

Atendendo a estes resultados, pode-se concluir que estas espécies moleculares são fracamente adsorvidas na superfície de cobre. Se tomarmos em conta as evidências experimentais [156], onde se refere que o metanol adsorvido origina o radical metoxilo e hidrogénio atómico, podemos justificar que estas se devem à baixa estabilidade do metanol adsorvido quando comparada com a das espécies formadas. Aplicando o mesmo raciocínio à adsorção do formaldeído, podemos inferir que este, após adsorção, poderá originar alguma outra espécie de maior estbilidade. Foi proposto [134] que esta espécie seria o paraformaldeído (figura 3.40) o que reforça a possível importância do dioximetileno na reacção de oxidação do metanol.

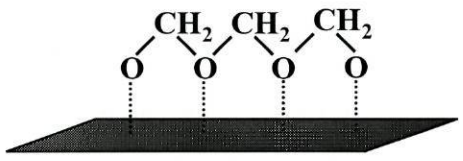


Figura 3. 40. Paraformaldeído.

3.7 Adsorção de outras espécies presentes na oxidação do metanol

No capítulo 1 foi apresentado o mecanismo proposto para a oxidação do metanol catalisada por superfícies de metais de transição. Existem outras espécies químicas, que aparecem durante ou no final da reacção de oxidação, cuja forma de adsorção não foi tratada nos capítulos anteriores. Tal deveu-se quer à existência na literatura de muitos dados teóricos sobre a adsorção dessas espécies (hidrogénio atómico, água, etc.), quer devido a uma menor relevância das mesmas no esclarecimento do mecanismo de reacção (dióxido de carbono, hidrogénio molecular). Seguidamente vão ser apresentados os resultados obtidos para a adsorção de algumas destas espécies nos sítios mais favoráveis para a adsorção na superfície de cobre (111).

Os parâmetros optimizados para a adsorção do hidrogénio e do oxigénio atómicos são apresentados na tabela 3.31. Os resultados referem-se à adsorção nas cavidades hcp e fcc do agregado Cu_7 (4,3) representado na figura 3.17. Foram usadas as bases de funções LANL2DZ e 6-31G** para descrever, respectivamente, os átomos metálicos e os não metálicos.

Cu (111)	H_{hcp}	H_{fcc}	O_{hcp}	O_{fcc}
E_{ads} / kJmol^{-1}	-227,9	-273,9	-332,3	-360,3
dist (Xsup) / Å	1,026	1,028	1,257	1,272
$q_{adsorvido}$ (NPA) / u. a.	-0,41	-0,44	-1,12	-1,23

Tabela 3. 31. Energia, geometria e carga total para o hidrogénio e o oxigénio atómicos adsorvidos em cavidades da superfície (111) de cobre.

Da tabela 3.31 conclui-se que a adsorção é mais favorável, em ambos os casos, quando ocorre numa cavidade octaédrica. É também possível avaliar a diferença entre a distância à superfície calculada para o oxigénio atómico e as distâncias observadas para todas as espécies que se ligavam à superfície pelo oxigénio nos estudos anteriores. Duas razões podem ser apontadas: a ausência de impedimentos estereoquímicos na aproximação do oxigénio atómico à superfície e o facto de o oxigénio atómico ser um bi-radical de pequena dimensão, o que permite uma maior aproximação e uma interacção com a superfície consequentemente mais forte. Esta forte interacção permite o preenchimento das

orbitais semi-preenchidas do oxigénio. Como se pode ver pela carga no adsorvido, é transferida da superfície metálica para o oxigénio uma carga de aproximadamente 1,2 *e* para a adsorção nas duas cavidades da superfície (111) de cobre.

Os resultados obtidos para a adsorção do radical hidroxilo em Cu (111) são apresentados na tabela 3.32. Foi usado um agregado de 7 átomos de cobre para simular a superfície (111), figura 3.17, e usaram-se novamente as bases de funções LANL2DZ e 6-31G**.

Cu (111)	OH_{hcp}	OH_{fcc}
E_{ads} / kJmol^{-1}	-263,5	-290,1
dist (Osup) / Å	1,470	1,457
dist (OH) / Å	0,965	0,962
ang (HOCu) / °	14,3	7,0
$q_{adsorvido}$ (NPA) / u. a.	-0,73	-0,76

Tabela 3. 32. Energia, geometria e carga total do radical hidroxilo adsorvido nas cavidades tetraédrica e octaédrica da superfície (111) de cobre.

O radical OH é também adsorvido preferentemente numa cavidade fcc com o eixo O-H desviado da normal à superfície. A inclinação do radical é de 14° para a adsorção na cavidade hcp sendo metade desse valor se a adsorção ocorrer na cavidade fcc. O comprimento de ligação O-H é semelhante em ambos os casos, aproximadamente 0,96 Å. A distância à superfície é mais curta para a cavidade fcc (1,457 Å) do que para a cavidade hcp (1,470 Å). Estes valores parecem apoiar a afirmação anterior de que a principal causa para a maior distância à superfície verificada para as espécies estudadas nos capítulos anteriores é a deficiência de carga no oxigénio atómico. Comparando com a adsorção do oxigénio atómico, o átomo de hidrogénio no radical hidroxilo não parece provocar um impedimento estereoquímico que leve ao alongamento de 0,2 Å para a ligação do átomo de oxigénio à superfície. Também se pode verificar que a carga transferida da superfície metálica para o adsorvido é bastante menor neste caso, sendo de–0,73 para a adsorção na cavidade hcp e de –0,76 para a adsorção na cavidade fcc.

3.8 Decomposição do metoxilo em formaldeído

A oxidação do metanol em superfícies de cobre e de prata origina essencialmente formaldeído [5,155,156]. Como já foi referido, o metanol é adsorvido na superfície metálica ocorrendo posteriormente a quebra da ligação O-H. São então produzidos na superfície o radical metoxilo e o hidrogénio atómico que permanecem adsorvidos. A baixa taxa de combinação dos átomos de hidrogénio na reacção de formação de H_2 e a grande estabilidade do radical [sub-capítulo 3.2] favorecem a combinação, com o aumento da temperatura, do CH_3O e do hidrogénio atómico, originando novamente CH_3OH. Contudo, se na superfície existir alguma quantidade de oxigénio atómico co-adsorvido, a reactividade do metanol é mais alta devido à remoção dos átomos de hidrogénio do grupo O-H do metanol pelo oxigénio adsorvido, formando-se água. A água é depois eliminada, por dessorção, a uma temperatura inferior à necessária para a recombinação do CH_3O e do H na superfície limpa [5,127]. A ausência de hidrogénio atómico na superfície conduz à decomposição do CH_3O em H_2CO.

Como foi apresentado anteriormente, a espécie CH_3O liga-se à superfície através do átomo de oxigénio e com o eixo C-O normal à superfície. O afastamento do eixo C-O da perpendicular à superfície metálica causa um efeito de destabilização elevado na adsorção do radical metoxilo (figuras 3.6, 3.7 e 3.8). Para um ângulo de inclinação de 30°, o efeito de destabilização é de $\approx$30 $kJmol^{-1}$. Para a superfície de cobre (111), o átomo de hidrogénio mais próximo da superfície encontra-se a uma distância de 3,3 Å no caso do eixo C-O normal à superfície e 2,5 Å no caso do eixo C-O inclinado de um ângulo de 30°. Como o comprimento da ligação R-H em todos os compostos conhecidos está compreendido entre 0,9 e 1,6 Å [218], pode-se inferir que a interacção do átomo de hidrogénio com a superfície é nula. Assim, um dos átomos de hidrogénio do grupo CH_3 só interactua com a superfície se o afastamento do eixo C-O da perpendicular à superfície for grande, o que implica uma elevada destabilização na energia de adsorção do CH_3O.

Devido à destabilização causada pela inclinação do eixo C-O, a energia de activação para a cisão C-H deverá ser mais baixa no caso do eixo C-O do radical permanecer quase normal à superfície. Este esquema de reacção só é possível se houver outra espécie química co-adsorvida que possa capturar o átomo de hidrogénio resultante dessa cisão. Neste caso, a distância de um átomo de hidrogénio do grupo metílico à espécie co-adsorvida é mais

pequena que a do mesmo átomo à superfície metálica, surgindo assim uma interacção mais forte no primeiro caso.

Com base em trabalhos experimentais onde se estudou a reacção de oxidação do metanol em superfícies de cobre [110] e de paládio [99], nos quais se demonstrou que a produção de formaldeído é favorecida na presença de oxigénio realizou-se um estudo sobre o efeito da co-adsorção do radical OH na reacção de decomposição do CH_3O em H_2CO catalisada por Cu (111). Existem várias razões que levaram ao estudo da co-adsorção do CH_3O com OH na superfície de cobre. Uma das razões advém do facto de a existência na superfície de oxigénio atómico e água conduzirem à formação de espécies OH. Algumas moléculas de água formadas na reacção:

$$CH_3OH_{(g)} + O_{(ads)} \longrightarrow CH_3O_{(ads)} + OH_{(ads)} \qquad 3.7$$

$$CH_3OH_{(g)} + OH_{(ads)} \longrightarrow CH_3O_{(ads)} + H_2O_{(ads)} \qquad 3.8$$

podem reagir com o oxigénio atómico da seguinte forma:

$$H_2O_{(ads)} + O_{(ads)} \longleftrightarrow 2OH_{(ads)} \qquad 3.9$$

A ocorrência desta reacção é apoiada por dados experimentais. Um outro motivo assenta no facto da reacção de formação do H_2CO a partir do CH_3O poder ocorrer de uma forma similar a 3.8,

$$CH_3O_{(ads)} + OH_{(ads)} \longrightarrow H_2CO_{(ads)} + H_2O_{(ads)} \qquad 3.10$$

Um outro motivo prende-se com as dificuldades no tratamento teórico do átomo de oxigénio adsorvido. Sabe-se que o oxigénio atómico adsorvido em superfícies metálicas pode existir sob diversas formas, isto é, pode estar na superfície ou no meio da malha cristalina, ter características de óxido ou de superóxido, etc. [18,19].

O estudo realizado envolveu a reacção do radical metoxilo adsorvido numa cavidade fcc da superfície de cobre com o índice de Miller (111) com o radical hidroxilo adsorvido

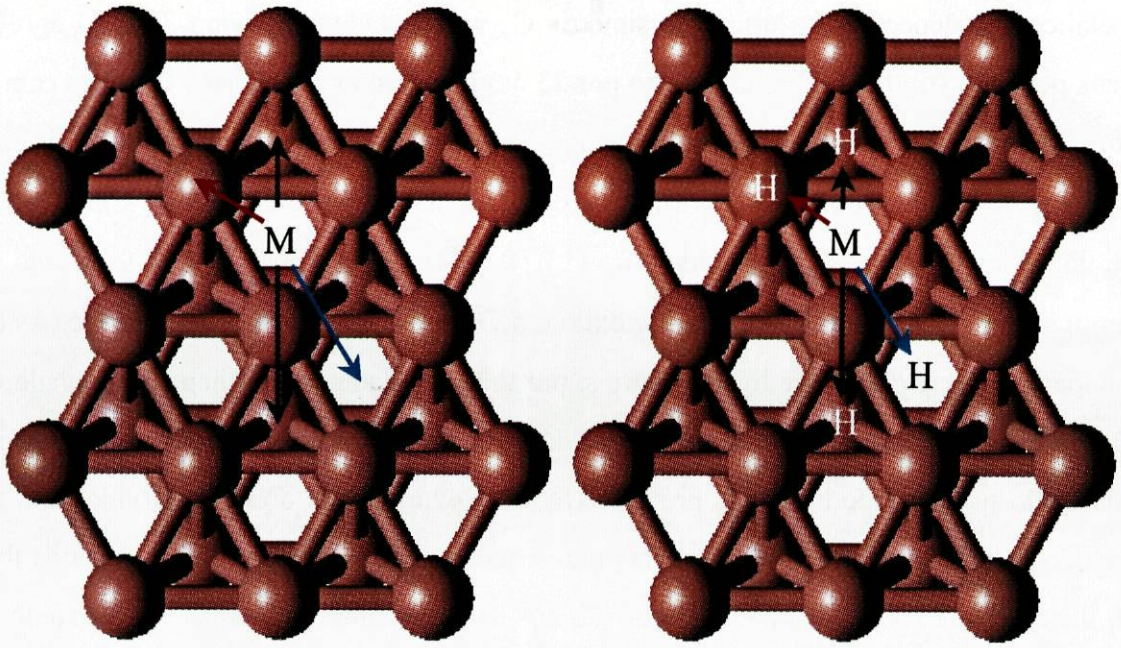


Figura 3. 41. Representação dos vários caminhos de reacção estudados para a decomposição do radical metoxilo catalisada pela superfície (111) de cobre. Nas figuras, as extremidades das setas indicam o sítio de adsorção do átomo de hidrogénio enquanto que as letras M e H indicam o sítio de adsorção do radical metoxilo e do radical hidroxilo, respectivamente. As cores das setas indicam o sítio de adsorção final do átomo de hidrogénio (superfície limpa) ou da molécula de água (superfície com OH co-adsorvido) na superfície (111); cinzento escuro-cavidade hcp-curta; vermelho- topo; verde-cavidade hcp-longa; azul- cavidade fcc.

em quatro posições distintas ilustradas na figura 3.41; topo, cavidade hcp-curta, cavidade hcp-longa e cavidade fcc. Os produtos desta reacção são formaldeído e água. Estes quatro caminho de reacção foram comparados com a decomposição do radical metoxilo na superfície limpa. Neste caso, foram seguidos os 4 caminhos de reacção semelhantes aos das espécies co-adsorvidas. Seguiu-se teoricamente a quebra de uma ligação C-H do radical metoxilo originando H_2CO e um átomo de hidrogénio adsorvido nos 4 sítios de adsorção acima referidos para o caso da co-adsorção dos dois radicais. Na figura 3.41 são apresentados os vários caminhos de reacção estudados quer no caso da reacção de decomposição sobre a superfície de cobre limpa, $CH_3O_{(ads)} \longrightarrow H_2CO_{(g)} + H_{(ads)}$, quer no caso da reacção com o radical OH co-adsorvido na superfície, $CH_3O_{(ads)} + OH_{(ads)} \longrightarrow H_2CO_{(g)} + H_2O_{(g)}$. Os radicais metoxilo e hidroxilo são adsorvidos preferentemente em cavidades fcc. Como neste trabalho são comparados directamente os mecanismos de decomposição do CH_3O na superfície limpa com o mecanismo da reacção dos dois radicais co-adsorvidos, fixou-se o radical metoxilo na cavidade fcc em todos os estudos efectuados.

No estudo destes diferentes caminhos de reacção foram usados os agregados

metálicos, pertencentes ao grupo de simetria C_s, apresentados na figura 3.42. O agregado mais pequeno (figura 3.42.a) composto por 13 átomos de cobre dispostos em duas camadas com 9 e 4 átomos, respectivamente, foi usado para estudar a reacção entre os radicais com o OH adsorvido numa cavidade hcp ligada à cavidade fcc, onde se encontra o CH_3O, através de um átomo de cobre. O agregado Cu_{20} (13,7), ilustrado na figura 3.42.b, foi usado para simular a interacção entre o radical metoxilo e o OH adsorvido numa cavidade fcc. As duas cavidades fcc encontram-se ligadas entre si por uma cavidade do tipo hcp. O agregado Cu_{22} (14,8) foi usado para estudar a interacção do CH_3O co-adsorvido com o radical hidroxilo adsorvido na cavidade hcp mais próxima (figura 3.42.c) e com o OH adsorvido num topo localizado no extremo mais distante da ponte-cruzada (figura 3.42.d). Este agregados foram também usados no estudo da decomposição do CH_3O na superfície limpa, exceptuando-se o agregado Cu_{13} que foi substituído por outro de maiores dimensões, Cu_{27} (17,10), apresentado na figura 3.42.e. Os átomos metálicos foram tratados com duas bases de funções distintas, tal como realizado no estudo da adsorção do dioximetileno no agregado de 30 átomos de cobre. Do mesmo modo, os átomos de cobre junto aos sítios de adsorção foram tratados com a base LANL2DZ, enquanto que os restantes foram tratados com uma base mais fraca. Esta última apenas trata o electrão 4s dos átomos de cobre com uma base do tipo duplo *zeta* enquanto que o efeito dos outros electrões é incluído no pseudopotencial de Bagus *et al.* [240]. Esta opção foi tomada devido ao enorme volume de cálculo necessário para a obtenção das barreiras de energia, conforme se explica mais adiante. Foram usados agregados metálicos diferentes para evitar assim o uso de um agregado comum muito maior onde mais átomos de cobre teriam de ser tratados com a base LANL2DZ. Procurou-se que os sítios de adsorção do CH_3O e do OH ficassem no centro dos agregados metálicos devido aos efeitos fronteira.

De modo a ser possível o cálculo do valor da barreira de energia para as reacções consideradas é necessário saber qual a energia total dos reagentes. Assim, procedeu-se a um estudo prévio da adsorção do radical metoxilo e da co-adsorção dos dois radicais nos vários agregados apresentados na figura 3.42. Foi também estudada a adsorção do H em Cu (111) pois esta espécie permanece adsorvida no final de um dos esquemas de reacção estudados.

Na tabela 3.33 são apresentados os resultados para a adsorção do radical metoxilo e do hidrogénio atómico no agregado de 22 átomos de cobre. Apenas são apresentados os resultados com interesse para a execução deste trabalho.

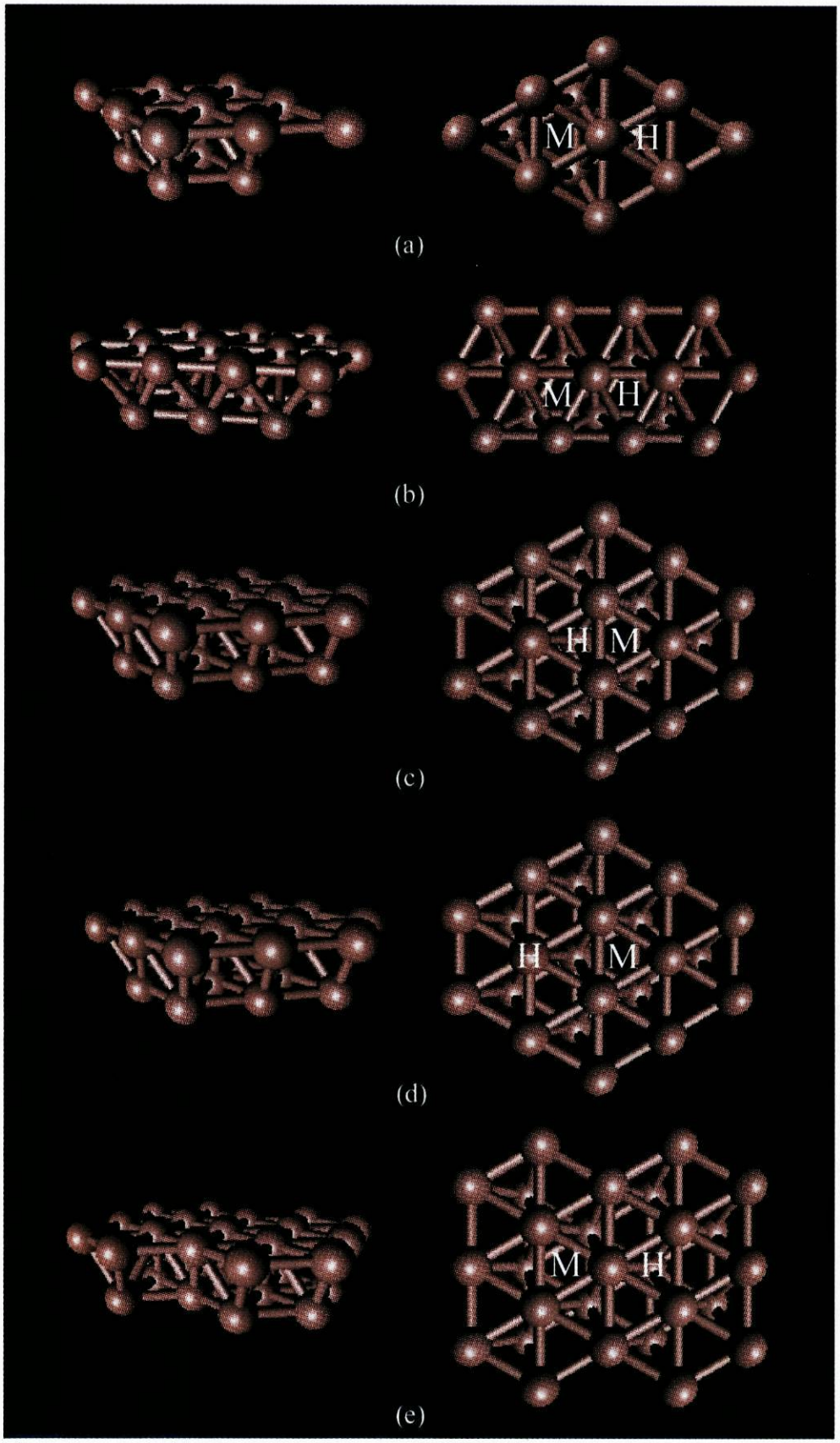


Figura 3. 42. Vista lateral e de cima dos agregados metálicos usados para o estudo da decomposição do radical metoxilo na superfície limpa de cobre e na superfície de cobre com o radical hidroxilo co-adsorvido. M indica os sítios de adsorção do radical metoxilo e H o sítio de adsorção onde o átomo de hidrogénio fica adsorvido quer na superfície limpa quer na superfície com o radical hidroxilo co-adsorvido.

Cu (111)	H_{topo}	H_{hcp}	H_{fcc}	CH_3O_{fcc}
E_{ads} / kJmol^{-1}	-75,7	-155,1	-165,4	-160,5
dist (Osup) / Å	——	——	——	1,458
dist (OCu) / Å	——	——	——	2,073
dist (Hsup) / Å	1,511	1,052	1,026	——
dist (HCu) / Å	1,511	1,442	1,478	——
dist (CO) / Å	——	——	——	1,412
dist (CH) / Å	——	——	——	1,100
ang (COsup) / °	——	——	——	8,1
ang (OCH) / °	——	——	——	110,8
ang (HCH) / °	——	——	——	108,2

Tabela 3. 33. Energia e geometria para o hidrogénio e o metoxilo adsorvidos no agregado de Cu_{22}.

Os dados referentes à adsorção do OH e do H_2CO no mesmo agregado são compilados na tabela 3.34.

Cu (111)	OH_{topo}	OH_{hcp}	OH_{fcc}	H_2CO_{topo}
E_{ads} / kJmol^{-1}	-162,4	-222,2	-223,6	-19,9
dist (Osup) / Å	1,962	1,437	1,492	3,755
dist (OCu) / Å	1,962	2,097	2,097	3,762
dist (CO) / Å	——	——	——	1,212
dist (CH) / Å	——	——	——	1,108
dist (OH) / Å	0,967	0,967	0,967	——
ang (COsup) / °	——	——	——	119,4
ang (HOsup) / °	27,9	12,6	8,0	——
ang (OCH) / °	——	——	——	122,4
ang (HCH) / °	——	——	——	115,2

Tabela 3. 34. Energia e geometria para o hidroxilo e o formaldeído adsorvidos no agregado de Cu_{22}.

Todas as espécies químicas, à excepção do formaldeído, adsorvem preferentemente em cavidades fcc. O formaldeído é adsorvido muito fracamente sobre a superfície metálica e sem preferência por um sítio de adsorção específico. Este tipo de adsorção é semelhante ao do formilo na superfície de ouro. A grande distância do adsorvido à superfície metálica e a baixa energia de adsorção são características de uma espécie adsorvida fisicamente. Por outro lado, o facto da geometria interna do formaldeído adsorvido na superfície ser

praticamente a mesma da molécula no estado gasoso é também um forte indício de adsorção física. O H_2CO está posicionado sobre a superfície com o plano da molécula bastante inclinado em relação à normal à superfície. O átomo de carbono da espécie adsorvida encontra-se a uma distância da superfície inferior à do átomo de oxigénio (estrutura (I) apresentada na figura 3.43). Foi também obtida uma outra estrutura ((II), ilustrada na figura 3.44) onde apenas um átomo de hidrogénio está voltado para a superfície. A energia de adsorção em ambos os casos é de aproximadamente 20 $kJmol^{-1}$. Os dados apresentados na tabela 3.34 referem-se à estrutura II.

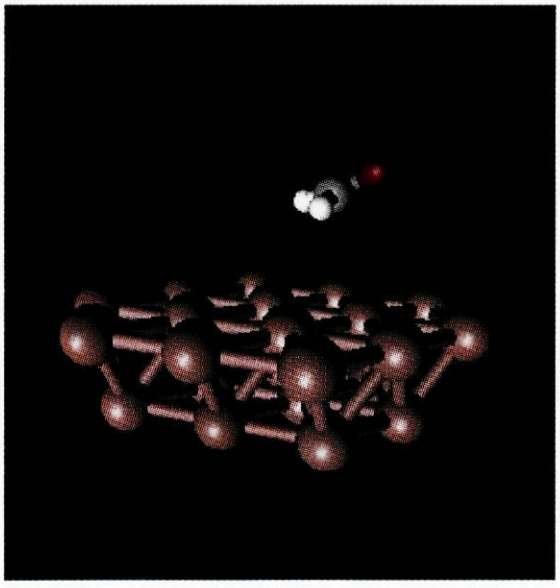


Figura 3. 43. Estrutura (I) optimizada para o formaldeído adsorvido sobre a superfície (111) de cobre.

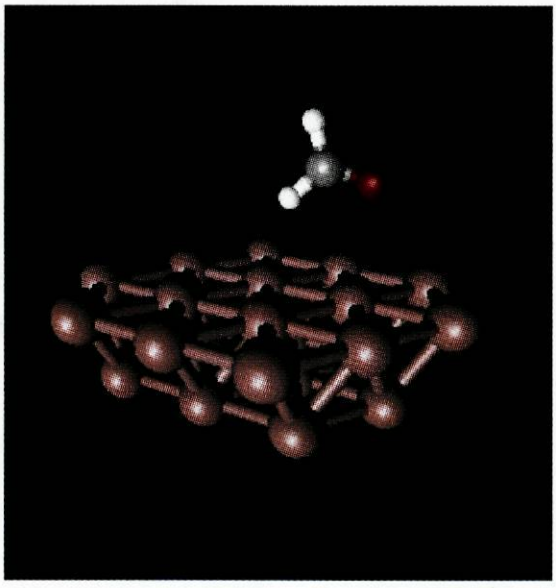


Figura 3. 44. Estrutura (II) optimizada para o formaldeído adsorvido sobre a superfície (111) de cobre.

O hidrogénio atómico é adsorvido de uma forma similar nas cavidades hcp e fcc. A distância do átomo de hidrogénio à superfície é de aproximadamente 1 Å. No caso da adsorção num topo, o hidrogénio encontra-se mais afastado da superfície com uma distância H-superfície de 1,511 Å.

O radical hidroxilo é adsorvido na superfície Cu (111) com o eixo O-H inclinado em relação à perpendicular à superfície. Este ângulo diminui da adsorção no sítio menos favorável, o topo, para a adsorção no sítio mais favorável, a cavidade fcc. O mesmo se passa com a distância do átomo de oxigénio à superfície metálica. A energia de adsorção nas cavidades é bastante elevada, com um valor aproximado de 223 $kJmol^{-1}$.

A adsorção do CH_3O na superfície de cobre é muito mais fraca que a do radical hidroxilo. A energia de adsorção do radical metoxilo na cavidade fcc é semelhante à obtida

para a adsorção do hidroxilo num topo. Os resultados obtidos são perfeitamente comparáveis aos apresentados no sub-capítulo 3.2, excepto no que diz respeito à energia de adsorção, que é bastante inferior à obtida anteriormente. No estudo aqui apresentado foi efectuada a optimização total da geometria do radical metoxilo. Tal como previsto através do estudo da variação da energia de adsorção com a inclinação do eixo C-O (figura 3.6) os resultados da optimização total apontam para uma ligeira inclinação do eixo C-O do radical, com um valor não superior a 10°. Tal diferença nas energias de adsorção deve-se ao uso de um outro tipo de base de funções na descrição do átomos de cobre.

Os resultados obtidos para a co-adsorção dos dois radicais na superfície de cobre são apresentados na tabela 3.35. Foi estudada a co-adsorção do radical metoxilo adsorvido numa cavidade fcc e do radical hidroxilo adsorvido em 4 sítios distintos como ilustrado na figura 3.41.

Considere-se em primeiro lugar a situação em que o OH está adsorvido num topo (figura 3.42.d). Neste caso, o eixo C-O do radical metoxilo encontra-se praticamente normal à superfície metálica, ao contrário da adsorção do radical na superfície limpa. Quando se compara esta situação com a do CH_3O isolado na superfície de cobre, a distância do átomo de oxigénio à superfície é inferior por apenas 0,03 Å, enquanto que o comprimento da ligação C-O aumenta de 0.01 Å. A distância C-H é de 1,096 Å e o ângulo O-C-H é de 109,7°. O eixo O-H do radical hidroxilo encontra-se menos inclinado e a distância do átomo de oxigénio à superfície é 0.08 Å inferior aos valores apresentados na tabela 3.34.

Cu (111)	espécies co-adsorvidas	fcc+topo	fcc+hcp-longa	fcc+fcc
CH_3O+OH	E_{ads} / kJmol^{-1}	-345,9	-482,5	-429,0
CH_3O	dist (Osup.) / Å	1,429	1.535	1,479
CH_3O	dist (OCu) / Å	2,052	2,127	2,087
CH_3O	dist (CO) / Å	1,423	1,414	1,402
CH_3O	dist (CH) / Å	1,096	1,101	1,102
CH_3O	ang (OCH) / °	109,7	111,7	111,3
CH_3O	ang (COsup) / °	0,8	12,4	3,6
OH	dist (Osup.) / Å	1,886	1,502	1,493
OH	dist (OCu) / Å	1,886	2,104	1,945
OH	dist (OH) / Å	0,966	0,967	0,965
OH	ang (HOsup) / °	20,8	41,9	9,3

Tabela 3. 35. Resultados optimizados para a co-adsorção do radical metoxilo e do radical hidroxilo na superfície (111) de cobre.

Os resultados para a situação em que o radical hidroxilo se encontra adsorvido numa cavidade hcp contígua à cavidade fcc onde se encontra o radical metoxilo (figura 3.42.c) não são apresentados na tabela 3.35 devido à grande instabilidade deste tipo de co-adsorção. Neste caso, os átomos de oxigénio de ambas as espécies radicalares estão muito próximos. Através da optimização da estrutura, o OH "saltou" para uma cavidade fcc vizinha.

Estudou-se no entanto o efeito da co-adsorção do hidroxilo numa outra cavidade hcp mais afastada da cavidade onde se encontra o CH_3O, denominada por essa razão de cavidade hcp-longa (figura 3.42.a). As diferenças entre a geometria de equilíbrio obtida para as espécies isoladas e para as espécies co-adsorvidas são, como no caso da adsorção do OH num topo, muito pequenas. Nesta situação, os eixos C-O e O-H do radical metoxilo e do radical hidroxilo, respectivamente, encontram-se mais inclinados. Os parâmetros geométricos internos são praticamente inalterados.

Como seria de esperar, as diferenças entre as geometrias das espécies co-adsorvidas e das espécies isoladas são ainda mais pequenas quando os dois radicais se encontram em duas cavidades fcc (figura 3.42.b). Como foi apresentado anteriormente, as cavidades fcc são os sítios de adsorção que melhor estabilizam ambas as espécies químicas. As distâncias dos átomos de oxigénio à superfície metálica são bastante próximas para as duas espécies co-adsorvidas, o que indica que os átomos de hidrogénio interactuam muito fracamente com a superfície e que os efeitos estereoquímicos nas geometrias dos adsorvidos são mínimos.

As energias de adsorção apresentadas na tabela 3.35 mostram que a co-adsorção é favorecida quando ambas as espécies se encontram adsorvidas em cavidades.

Após a optimização da geometria do radical metoxilo isolado nos diferentes agregados metálicos, procedeu-se ao estudo da reacção de decomposição em formaldeído. O esquema teórico para a obtenção das barreiras de energia consistiu num modelo em que a geometria da superfície metálica permaneceu fixa. Foi necessário propôr um caminho de reacção para a decomposição do CH_3O em H_2CO e H. Para o caminho de reacção usado neste trabalho assume-se que o processo de decomposição segue a coordenada de reacção C---H---metal (figura 3.45). Assim, procedeu-se a um *scan* da distância H---metal para a adsorção do radical metoxilo na superfície limpa. Todos os parâmetros geométricos internos do adsorvido foram optimizados em cada um dos pontos da coordenada de reacção sendo usada a simetria C_s sempre que possível. Os quatro caminhos de reacção estudados foram os seguintes:

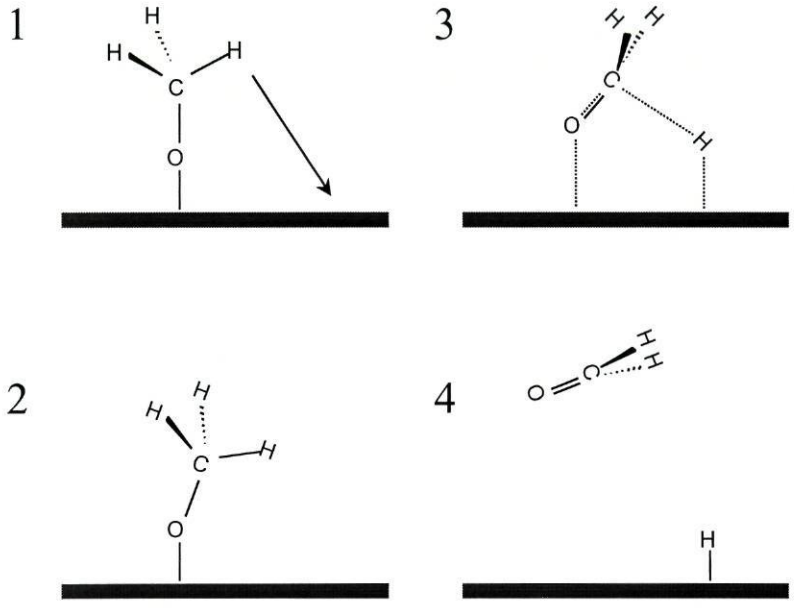


Figura 3. 45. Caminho de reacção proposto para a decomposição do formaldeído na superfície limpa de cobre.

$CH_3O_{(ads,\ fcc)} \rightarrow H_2CO_{(g)} + H_{(ads,\ topo)}$ (Figura 3.42.d) 3.11

$CH_3O_{(ads,\ fcc)} \rightarrow H_2CO_{(g)} + H_{(ads,\ hcp\text{-}curta)}$ (Figura 3.42.c) 3.12

$CH_3O_{(ads,\ fcc)} \rightarrow H_2CO_{(g)} + H_{(ads,\ hcp\text{-}longa)}$ (Figura 3.42.e) 3.13

$CH_3O_{(ads,\ fcc)} \rightarrow H_2CO_{(g)} + H_{(ads,\ fcc)}$ (Figura 3.42.b) 3.14

Para cada uma destas possibilidades, seguiu-se a coordenada de reacção definida anteriormente e a geometria do adsorvido para a qual se atinge o valor máximo na energia foi considerada um estado de transição. Este ponto estacionário deveria ser caracterizado através de um cálculo completo de frequências vibracionais. Contudo, uma estratégia deste tipo não é conveniente devido ao uso de um agregado metálico grande com geometria fixa. Por outro lado, utilizando um procedimento semelhante em todos os casos analisados é permitido um estudo comparativo.

Os resultados calculados para estas quatro possibilidades são ilustrados na figura 3.46 e mostram que a reacção de decomposição mais favorável é aquela em que o grupo metilo se aproxima, através da inclinação do eixo C-O do radical, da cavidade hcp-longa (esquema de reacção 3.13). Nesta situação, a barreira de energia é de 174 $kJmol^{-1}$.

A barreira de energia para a decomposição do metoxilo com um átomo de hidrogénio a cair num topo diminui no caso de se permitir ao átomo de hidrogénio a migração para uma

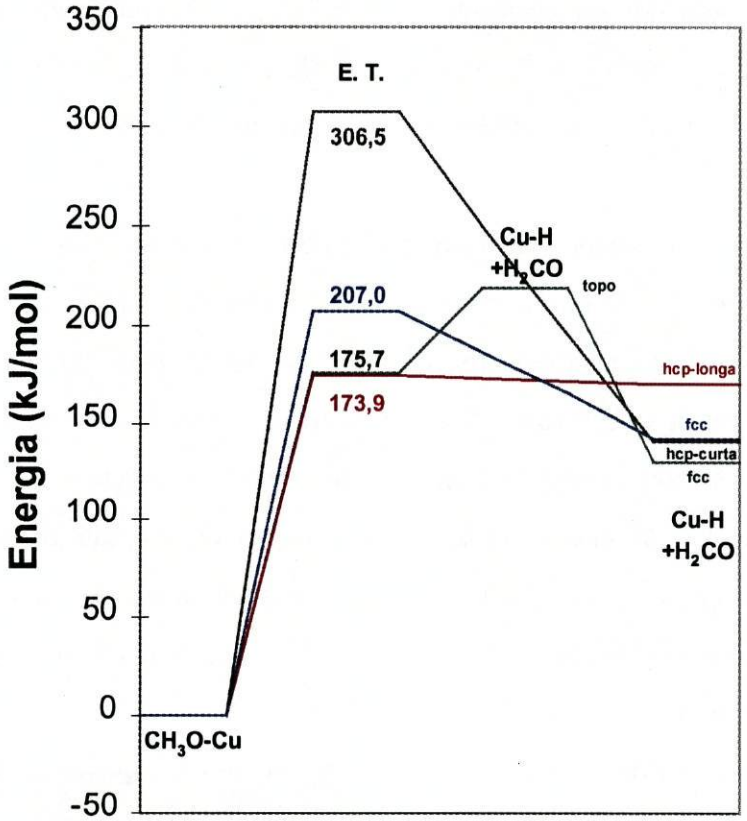


Figura 3. 46. Diagrama de energia para a reacção de decomposição do radical metoxilo a formaldeído e hidrogénio atómico catalisada pela superfície de cobre. A linha a azul indica a inclinação do eixo C-O do metoxilo para uma cavidade fcc, a linha a verde indica inclinação para um topo, a linha a cinzento indica inclinação para uma cavidade hcp-curta e finalmente a linha a vermelho indica uma inclinação para a cavidade hcp-longa. O átomo de hidrogénio fica adsorvido nestes sítios de adsorção enquanto que o formaldeído é dessorvido da superfície originando H_2CO gasoso.

cavidade fcc contígua; neste caso a barreira de energia é de 176 $kJmol^{-1}$. Contudo, a energia do sistema atinge um valor máximo precisamente quando o átomo de hidrogénio se encontra sobre um átomo de cobre. Por isso, a barreira de energia resultante é maior do que a observada quando o átomo de hidrogénio se pode difundir na superfície.

Para as outras duas situações, com o hidrogénio a ser adsorvido numa cavidade hcp--curta e numa cavidade fcc, a barreira de energia é muito superior. No primeiro caso, a elevada barreira de energia é devida à grande inclinação do eixo C-O do metoxilo necessária para a aproximação do átomo de hidrogénio à superfície. A repulsão de Pauli e os efeitos estereoquímicos são muito fortes e a barreira de energia alcança um valor de 306 $kJmol^{-1}$. Este valor é praticamente o dobro da barreira de energia correspondente ao movimento do átomo de hidrogénio para os sítios de adsorção em topo e na cavidade hcp-longa. No

segundo caso (H adsorvido na cavidade fcc) a barreira de energia é de 207 $kJmol^{-1}$, sendo este valor também uma consequência do elevado ângulo de inclinação do eixo C-O necessário para uma boa aproximação do grupo metilo ao sítio fcc. Tal como no caso da adsorção na cavidade hcp-curta, os efeitos estereoquímicos levam à subida da barreira de energia.

Os parâmetros geométricos calculados para as estruturas dos estados de transição são apresentados na tabela 3.36. As barreiras de energia mais baixas estão correlacionadas com os ângulos de inclinação do eixo C-O mais baixos. A distância do átomo de oxigénio à superfície é muito superior à observada para a geometria optimizada do radical (tabela 3.33). Esta observação denota um enfraquecimento da ligação do adsorvido à superfície. Este efeito já era esperado visto que o formaldeído, produto da reacção de decomposição, adsorve muito fracamente na superfície de cobre, como é mostrado na tabela 3.34. O encurtamento da ligação C-O é também um sinal de que a estrutura de transição já tem características da molécula de formaldeído. Contudo, as distâncias C-O encontradas para os estados de transição permanecem muito longe do comprimento de ligação característico para espécies com ligação dupla C=O.

$CH_3O \rightarrow H_2CO + H$	H_{topo}	$H_{hcp\text{-}curta}$	$H_{hcp\text{-}longa}$	H_{fcc}
dist (Osup.) / Å	1,700	1,896	1,748	1,952
dist (OCu) / Å	2,249	2,401	2,285	2,240
dist (CO) / Å	1,385	1,346	1,400	1,356
dist (CH) / Å	1,099	1,106	1,098	1,104
dist (C---H) / Å	1,326	1,355	1,438	1,382
dist (H---sítio de adsorção) / Å	1,450	0,800	1,350	0,900
dist (H---Cu) / Å	1,450	1,452	1,518	1,587
ang (OCsup) / °	68,6	82,0	71,4	79,4
ang (OCH) / °	113,8	117,3	113,3	116,6
ang (OC---H) / °	112,3	98,8	110,6	107,7
ang (HCOH) / °	130,1	135,2	127,1	131,1

Tabela 3. 36. Resultados optimizados para as estruturas dos estados de transição obtidos para a reacção de decomposição do radical metoxilo na superfície limpa de cobre (111).

A distância C-H para a ligação que se quebra varia entre 1,33 e 1,44 Å e está relacionada com a distância entre o sítio de adsorção do radical metoxilo e o sítio onde o átomo de hidrogénio é adsorvido. Outro factor que induz uma barreira de energia mais alta

no esquema de reacção onde o átomo de hidrogénio é adsorvido numa cavidade hcp-curta é o baixo valor para o ângulo OC---H. Neste situação o ângulo é de 99° enquanto que nos outros três casos o ângulo OC---H é de ≈ 110°.

A reacção entre os radicais co-adsorvidos na superfície de cobre foi estudada seguindo um procedimento similar ao do estudo da decomposição do CH_3O na superfície limpa. Os perfis energéticos das reacções:

$$CH_3O_{(ads,\ fcc)} + OH_{(ads,\ topo)} \rightarrow H_2CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \quad \text{(Figura 3.42.d)} \quad 3.15$$

$$CH_3O_{(ads,\ fcc)} + OH_{(ads,\ hcp\text{-}curta)} \rightarrow H_2CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \quad \text{(Figura 3.42.c)} \quad 3.16$$

$$CH_3O_{(ads,\ fcc)} + OH_{(ads,\ hcp\text{-}longa)} \rightarrow H_2CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \quad \text{(Figura 3.42.a)} \quad 3.17$$

$$CH_3O_{(ads,\ fcc)} + OH_{(ads,\ fcc)} \rightarrow H_2CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \quad \text{(Figura 3.42.b)} \quad 3.18$$

são apresentados na figura 3.47. A curva energética para a reacção 3.16 não é apresentada na figura 3.47 pelas razões anteriormente referidas para a co-existência das duas espécies radicalares em cavidades fcc e hcp próximas. A barreira energética calculada para a reacção do metoxilo com o OH adsorvido numa posição de topo (figura 3.42.d) é de 118.4 $kJmol^{-1}$. Este valor é muito mais baixo que o observado no caminho de reacção mais favorável para a decomposição do radical metoxilo na superfície de cobre limpa. Porém, esta reacção ocorre somente se houver a promoção prévia do radical hidroxilo de uma cavidade fcc para uma posição de topo. Como apresentado na tabela 3.34, a diferença na energia de adsorção entre o hidroxilo adsorvido numa cavidade fcc e numa posição de topo é de 61 $kJmol^{-1}$, aproximadamente. Adicionando este valor ao calculado para a barreira energética obtemos um valor para a energia total de reacção de ≈ 180 $kJmol^{-1}$. Este valor é apenas 7 $kJmol^{-1}$ superior ao obtido para a reacção de decomposição do metoxilo com um dos átomos de hidrogénio a aproximar-se de uma cavidade hcp-longa. Para o esquema de reacção 3.17, onde se faz a simulação da co-adsorção do OH numa cavidade hcp-longa, a barreira de energia é de 165,4 $kJmol^{-1}$. Para a reacção ilustrada pela equação 3.18, onde o radical hidroxilo é adsorvido numa cavidade fcc, a barreira de energia calculada é de 165,4 $kJmol^{-1}$. Estes dois valores são inferiores em 8,5 e 11,6 $kJmol^{-1}$ à barreira de energia mais baixa obtida para a decomposição do CH_3O na superfície limpa. No entanto, estas diferenças parecem ser demasiadamente pequenas para justificar a preferência da reacção com a presença do hidroxilo adsorvido com respeito à reacção sem este radical.

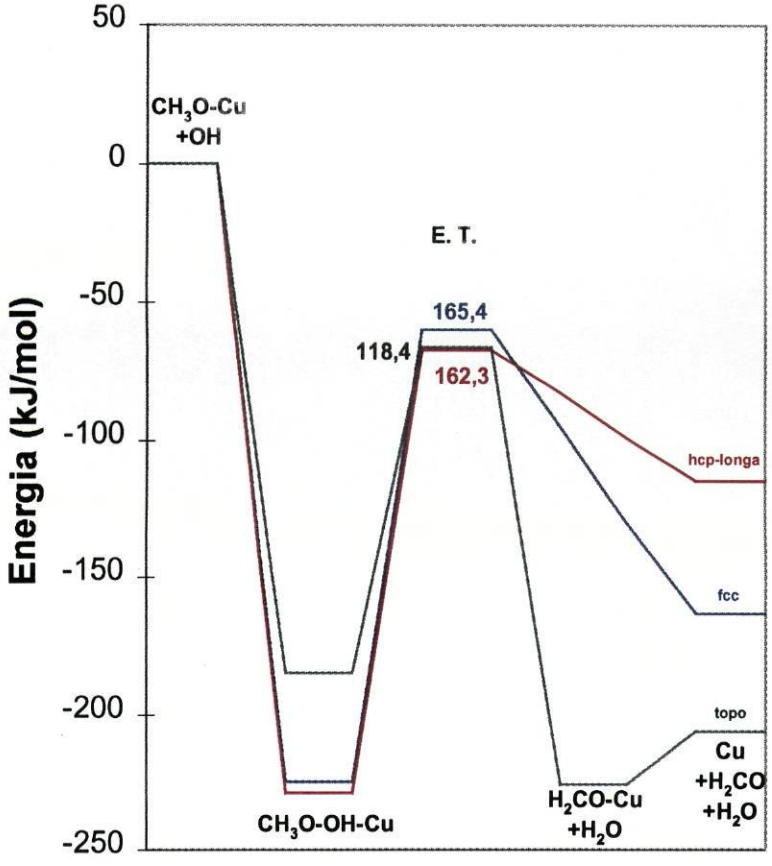


Figura 3. 47. Diagrama de energia para a reacção entre os radicais metoxilo e hidroxilo originando formaldeído e água. Inicialmente, o radical metoxilo encontra-se adsorvido numa cavidade fcc enquanto que o radical hidroxilo está adsorvido num topo (linha a verde), numa cavidade fcc (linha azul) ou numa cavidade hcp-longa (linha a vermelho). As moléculas de formaldeído e água no estágio final encontram-se na fase gasosa.

Na figura 3.47 é observado que a energia total das espécies radicalares co-adsorvidas na superfície de cobre com o índice de Miller (111) é mais negativa que a energia total dos produtos. Este facto deve-se à adsorção do formaldeído e da água serem processos exotérmicos sendo necessária energia para a sua dessorção. Trabalhos experimentais comprovam este resultado, isto é, só há dessorção destas espécies no caso de haver um aumento de temperatura [155,156].

Os resultados da geometria das estruturas de transição são apresentados na tabela 3.37. Podemos ver que a inclinação do eixo C-O do radical metoxilo é muito inferior no caso da reacção na presença de OH co-adsorvido do que na sua ausência. Esta deve ser a principal razão que leva à obtenção de barreiras energéticas mais baixas no caso da presença do radical hidroxilo co-adsorvido. Na presença de um defeito na superfície limpa de cobre, como por exemplo um degrau, a barreira de energia para a reacção onde há quebra de uma das ligações C-H deve ser menor do que a obtida neste trabalho para a reacção de

decomposição do metoxilo a ter lugar num terraço. Assim, a quebra de umas das ligações C-H do radical metoxilo adsorvido junto a um degrau deve ser facilitada devido a uma interacção mais forte com a superfície e, ao mesmo tempo, à necessidade de uma inclinação menos acentuada do eixo C-O do CH_3O.

Cu (111)	$CH_3O + OH \rightarrow H_2CO + H_2O$	OH_{topo}	$OH_{hcp\text{-}longa}$	OH_{fcc}
CH_3O	dist (Osup.) / Å	1,480	1,440	1,430
CH_3O	dist (OCu) / Å	2,086	2,060	2,052
CH_3O	dist (CO) / Å	1,399	1,483	1,435
CH_3O	dist (CH) / Å	1,104	1,102	1,104
CH_3O	dist (C---H) / Å	1,427	1,318	1,380
CH_3O	ang (OCsup) / °	18,6	36,6	19,8
CH_3O	ang (OCH) / °	112,1	106,6	110,3
CH_3O	ang (OC---H) / °	95,6	111,4	93,9
CH_3O	ang (HCOH) / °	125,2	114,0	121,4
OH	dist (H---O) / Å	1,200	1,200	1,150
OH	dist (Osup.) / Å	2,017	1,815	1,915
OH	dist (OCu) / Å	2,017	2,240	2,298
OH	dist (OH) / Å	0,967	0,967	0,967
OH	ang (HOsup) / °	2,2	9,6	5,7
OH	ang (H---OH) / °	108,6	117,4	108,9
OH	ang (HO-sítio de adsorção) / °	135,0	137,1	135,1

Tabela 3. 37. Resultados optimizados para as estruturas dos estados de transição obtidos para a reacção entre os radicais metoxilo e hidroxilo na superfície de cobre (111).

Os parâmetros geométricos da estrutura de transição para a situação em que o radical hidroxilo se situa numa cavidade hcp-longa mostram que a inclinação do eixo C-O é maior do que nos outros casos devido à maior distância entre os dois radicais. Os parâmetros internos na espécie OCH_2-H variam muito com o esquema reaccional em estudo, excepto no que diz respeito à distância do átomo de carbono aos átomos de hidrogénio. As variações nas cargas atómicas ao longo da reacção são mínimas, excepto no caso do átomo de hidrogénio que sofre a cisão C-H. A distância deste átomo de hidrogénio ao átomo de oxigénio do radical hidroxilo é aproximadamente 1,2 Å para todos os casos estudados. A distância do átomo de oxigénio à superfície para a espécie H-OH é muito grande quando comparada com o distância óptima calculada para adsorção do OH na superfície limpa de

cobre e também no caso da co-adsorção com o radical metoxilo. As distâncias obtidas são bastante mais próximas da distância do OH adsorvido num topo do que em cavidades (tabela 3.34). Esta observação é um sinal de que a ligação do átomo de oxigénio à superfície está a ser enfraquecida, o que não é surpreendente, dado ter sido previsto teoricamente [242] que a adsorção da molécula de água, formada nesta reacção, é mais fraca em cavidades do que nas posições de topo ou ponte.

A maioria dos trabalhos experimentais existentes na literatura aponta para a decomposição directa do radical metoxilo na superfície limpa de cobre como sendo a via de formação de formaldeído. Apenas se admite que a quebra da ligação O-H no metanol é favorecida pela presença de oxigénio atómico co-adsorvido. Os resultados apresentados anteriormente apontam para uma reacção energeticamente mais favorável no caso da co-adsorção com espécies OH. Contudo, a diferença energética entre os esquemas com e sem a presença de OH adsorvido na superfície juntamente com o radical metoxilo é pequena, ≈ 10 $kJmol^{-1}$, e não parece ser suficiente para a preferência da reacção com o OH co-adsorvido. No entanto, é possível que estes dois esquemas de reacção possam co-existir. As espécies OH capturam um dos átomos de hidrogénio, prevenindo assim a recombinação do CH_3O e do H que conduz à formação de metanol. Estes radicais OH também favorecem a conversão do CH_3O em H_2CO, devido a uma menor destabilização do metoxilo. Deste modo produz-se água que é depois eliminada da superfície por aumento da temperatura. A existência na superfície de algum defeito, tal como um degrau, deve também causar um efeito semelhante ao da presença de radicais OH.

Referências

[1]- Ph. Hofmann, K. –M. Schindler, S. Bao, V. Fritzsche, D. E. Ricken, A. M. Bradshaw, D. P. Woodruff, Surf. Sci. 304 (1994) 74.

[2]- M. Witko, K. Hermann, D. Ricken, W. Stenzel, H. Conrad, A. M. Bradshaw, Chem. Phys. 177 (1993) 363.

[3]- A. V. de Carvalho, M. C. Asensio, D. P. Woodruff, Surf. Sci. 273 (1992) 381.

[4]- M. A. Chesters, E. M. McCash, Spectrochim. Acta A 43 (1987) 1625.

[5]- W. S. Sim, P. Gardner, D. A. King, J. Phys. Chem. 99 (1995) 16002.

[6]- B. A. Sexton, Surf. Sci. 88 (1979) 319.

[7]- L. H. Dubois, T. H. Ellis, B. R. Zegarski, S. D. Kevan, Surf. Sci. 172 (1986) 385.

[8]- J. Stohr, D. A. Outka, R. J. Madix, U. Dobler, Phys. Rev. Lett. 54 (1985) 1256.

[9]- D. A. Outka, R. J. Madix, J. Stohr, Surf. Sci. 164 (1985) 235.

[10]- M. D. Crapper, C. E. Riley, D. P. Woodruff, Phys. Rev. Lett. 57 (1986) 2598.

[11]- M. D. Crapper, C. E. Riley, D. P. Woodruff, Surf. Sci. 184 (1987) 121.

[12]- D. P. Woodruff, C. F. McConville, A. L. D. Kilcoyne, Th. Lindner, J. Somers, M. Surman, G. Paolucci, A. M. Bradshaw, Surf. Sci. 210 (1988) 228.

[13]- D. H. S. Ying, R. J. Madix, J. Catal. 61 (1980) 48.

[14]- M. Bowker, R. J. Madix, Surf. Sci. 102 (1981) 542.

[15]- B. E. Hayden, K. Prince, D. P. Woodruff, A. M. Bradshaw, Surf. Sci. 133 (1983) 589.

[16]- B. E. Hayden, K. Prince, D. P. Woodruff, A. M. Bradshaw, Phys. Rev. Lett. 51 (1983) 475.

[17]- M. Bowker, E. Rowbotham, F. M. Leibsle, S. Haq, Surf. Sci. 349 (1996) 97.

[18]- S. Poulston, A. Jones, R. A. Bennett, M. Bowker, Surf. Sci. 377-379 (1997) 66.

[19]- A. H. Jones, S. Poulston, R. A. Bennett, M. Bowker, Surf. Sci. 380 (1997) 31.

[20]- A. Puschmann, J. Haase, M. D. Crapper, C. E. Riley, D. P. Woodruff, Phys. Rev. Lett. 54 (1985) 2250.

[21]- M. D. Crapper, C. E. Riley, D. P. Woodruff, A. Puschmann, J. Haase, Surf. Sci. 171 (1986) 1.

[22]- J. Somers, A. W. Robinson, Th. Lindner, D. Ricken, A. M. Bradshaw, Phys. Rev. B 40 (1989) 2053.

[23]- F. C. Henn, J. A. Rodriguez, C. T. Campbell, Surf. Sci. 236 (1990) 282.

[24]- P. Hofmann, D. Menzel, Surf. Sci. 191 (1987) 353.

[25]- S. Haq, F. M. Leibsle, Surf. Sci. 375 (1997) 81.

[26]- A. F. Carley, P. R. Davies, G. G. Mariotti, Surf. Sci. 401 (1998) 400.

[27]- B. A. Sexton, A. E. Hughes, N. R. Avery, Surf. Sci. 155 (1985) 366.

[28]- I. Nakamura, H. Nakano, T. Fujitani, T. Uchijima, J. Nakamura, Surf. Sci. 402-404 (1998) 92.

[29]- G. J. Millar, C. H. Rochester, K. C. Waugh, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 87 (1991) 1491.

[30]- J. Yoshihara, C. T. Campbell, Surf. Sci. 407 (1998) 256.

[31]- G. Thornton, S. Crook, Z. Chang, Surf. Sci. 415 (1998) 122.

[32]- J. F. Edwards, G. L. Schrader, J. Phys. Chem. 89 (1985) 782.

[33]- I. E. Wachs, R. J. Madix, Surf. Sci. 84 (1979) 375.

[34]- M. A. Barteau, M. Bowker, R. J. Madix, Surf. Sci. 94 (1980) 303.

[35]- S. Poulston, A. H. Jones, R. A. Bennett, M. Bowker, J. Phys.: Condens. Matter 8 (1996) L765.

[36]- G. Busca, J. Lamotte, J. –C. Lavalley, V. Lorenzelli, J. Am. Chem. Soc. 109 (1987) 5197.

[37]- J. –C. Lavalley, J. Lamotte, G. Busca, V. Lorenzelli, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1985) 1006.

[38]- N. D. Lazo, D. K. Murray, M. L. Kieke, J. F. Haw, J. Am. Chem. Soc. 114 (1992) 8552.

[39]- D. B. Clarke, D. K. Lee, M. J. Saudoval, A. T. Bell, J. Catal. 150 (1994) 81.

[40]- C. Lamy, Electrochim. Acta 29 (1984) 1581.

[41]- G. Horanyi, V. E. Kazarinov, Y. B. Vassiliev, V. N. Andreev, J. Electroanal. Chem 147 (1983) 263.

[42]- K. D. Snell, A. G. Keenan, Electrochim. Acta, 26 (1981) 1339.

[43]- G. Kokkinidis, D. Jannakoudakis, J. Electroanal. Chem. 133 (1982) 307.

[44]- K. D. Snell, A. G. Keenan, Electrochim. Acta, 27 (1982) 1683.

[45]- F. Kadirgan, B. Beden, C. Lamy, J. Electroanal. Chem. 136 (1982) 119.

[46]- G. Pierre, A. Ziade, M. el Kordi, Electrochim. Acta, 32 (1987) 601.

[47]- R. Parsons, T. VanderNoot, J. Electroanal. Chem. 257 (1991) 291.

[48]- Y. Zhang, M. J. Weaver, Langmuir, 9 (1993) 1397.

[49]- B. Beden, S. Juanito, J. M. Leger, C. Lamy, J. Electroanal. Chem., 238 (1987) 323.

[50]- B. Beden, F. Hahn, J. M. Leger, C. Lamy, C. L. Perdriel, W. R. de Tacconi, R. O. Lezna, A. J. Arvia, J. Electroanal. Chem., 301 (1991) 129.

[51]- R. R. Adzic, M. L. Avramov-Ivic, A. V. Tripkovic, Electrochim. Acta, 29 (1984) 1353.

[52]- S. Wilhelm, T. Iwasita, W. Vielstich, J. Electroanal. Chem., 238 (1987) 383.

[53]- A. Papoutsis, J. M. Leger, C. Lamy, J. Electroanal. Chem., 359 (1993) 141.

[54]- P.Olivi, L. O. S. Bulhoes, B. Beden, F. Hahn, J. M. Leger, C. Lamy, J. Electroanal. Chem. 330 (1992) 583.

[55]- A. V. Tripkovic, K. D. Popovic, J. D. Momcilovic, D. M. Drazic, J. Electroanal. Chem. 418 (1996) 9.

[56]- M. Beltowaska-Brzezinska, Electrochim. Acta, 30 (1985) 1193.

[57]- M. Avramov-Ivic, R. R. Adzic, A. Bewick, M. Razaq, J. Electroanal. Chem 240 (1988) 161.

[58]- M. Beltowaska-Brzezinska, J. Heibaum, J. Electroanal. Chem. 183 (1985) 167.

[59]- J. T. Yates, Jr., D. W. Goodman, T. E. Madey, Proc. 7th Intern. Vac. Congr. and 3rd Intern. Conf. On Solid Surf., Vienna (1977) 1133.

[60]- F. I. Baudais, A. J. Borschke, J. D. Fedyk, M. J. Dignam, Surf. Sci., 100 (1980) 210.

[61]- W. J. Mitchell, Y. Wang, J. Xie, W. H. Weinberg, J. Am. Chem. Soc., 115 (1993) 4381.

[62]- W. J. Mitchell, J. Xie, Y. Wang, W. H. Weinberg, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom., 64-65 (1993) 427.

[63]- A. B. Anton, J. E. Parmeter, W. H. Weinberg, J. Am. Chem. Soc., 108 (1986) 1823.

[64]- B. I. Podlovchenko, E. P. Gorgonova, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 156 (1964) 673.

[65]- X. H. Xia, T. Iwasita, F. Ge, W. Vielstich, Electrochim. Acta 41 (1996) 711.

[66]- I. T. E. Fonseca, A. C. Morin, D. Pletcher, J. Electroanal. Chem., 218 (1987) 327.

[67]- M. Shabrang, H. Mizota, S. Bruckenstein, J. Electrochem. Soc., 131 (1984) 306.

[68]- E. P. M. Leiva, M. C. Giordano, J. Electrochem. Soc., 130 (1983) 1305.

[69]- M. Enyo, J. Appl. Electrochem., 15 (1985) 907.

[70]- H. E. Sanders, P. Gardner, D. A. King, Surf. Sci. 331-333 (1995) 1496.

[71]- R. P. Holroyd, M. Bowker, Surf. Sci. 377-379 (1997) 786

[72]- K. Wu, D. Wang, X. Wei, Y. Cao, X. Guo, Surf. Sci. Lett. 304 (1994) L475.

[73]- A. L. Schwaner, J. M. White, J. Phys. Chem. B 101 (1997) 10414.

[74]- J. –P. Lu, M. R. Albert, S. L. Bernasek, Surf. Sci. 258 (1991) 269.

[75]- X. Jiang, J. E. Parmeter, C. A. Estrada, D. W. Goodman, Surf. Sci. 249 (1991) 44.

[76]- J. S. Huberty, R. J. Madix, Surf. Sci. 360 (1996) 144.

[77]- H. E. Dastoor, P. Gardner, D. A. King, Chem. Phys. Lett. 209 (1993) 493.

[78]- J. E. Demuth, H. Ibach, Chem. Phys. Lett. 60 (1979) 395.

[79]- R. Zenobi, J. Xu, J. T. Yates, Jr., B. N. J. Persson, A. I. Volokitin, Chem. Phys. Lett. 208 (1993) 414.

[80]- S. Akhter, J. M. White, Surf. Sci. 167 (1986) 101.

[81]- N. Kizhakevariam, E. M. Stuve, Surf. Sci. 286 (1993) 246.

[82]- A. Peremans, F. Maseri, J. Darville, J. –M. Gilles, Surf. Sci. 227 (1990) 73.

[83]- Q. Daí, A. J. Gellman, Surf. Sci. 257 (1991) 103.

[84]- E. I. Ko, R. J. Madix, Surf. Sci. 112 (1981) 373.

[85]- G. L. Nyberg, S. E. Anderson, Surf. Sci. 207 (1989) 253.

[86]- Th. Lindner, J. Somers, A. M. Bradshaw, A. L. D. Kilcoyne, D. P. Woodruff, Surf. Sci. 203 (1988) 333.

[87]- R. Ryberg, Chem. Phys. Lett. 83 (1981) 423.

[88]- M. K. Weldon, P. Uvdal, C. M. Friend, J. G. Serafin, J. Chem. Phys. 103 (1995) 5075.

[89]- J. G. Serafin, C. M. Friend, J. Am. Chem. Soc. 111 (1989) 8967.

[90]- K. T. Queeney, C. M. Friend, Surf. Sci. 407 (1998) 293.

[91]- K. T. Queeney, C. M. Friend, J. Phys. Chem. B 102 (1998) 5178.

[92]- W. T. Lee, F. Thomas, R. I. Masel, Surf. Sci. 418 (1998) 479.

[93]- T. H. Ellis, H. Wang, Langmuir 10 (1994) 4083.

[94]- Q. Guo, P. H. McBreen, P. J. Moller, Surf. Sci. 423 (1999) 19.

[95]- O. Schaff, G. Hess, V. Frtizsche, V. Fernandez, K. –M. Schindler, A. Theobald, Ph. Hofmann, A. M. Bradshaw, R. Davis, D. P. Woodruff, Surf. Sci. 331-333 (1995) 201.

[96]- J. N. Russel, Jr., S. M. Gates, J. T. Yates, Jr., Surf. Sci. 163 (1985) 516.

[97]- N. D. Shinn, Surf. Sci. 278 (1992) 157.

[98]- J. Wang, M. A. DeAngelis, D. Zaikos, M. Setiadi, R. I. Masel, Surf. Sci. 318 (1994) 307.

[99]- S. M. Francis, J. Corneille, D. W. Goodman, M. Bowker, Surf. Sci. 364 (1996) 30.

[100]- K.Christmann, J. E. Demuth, J. Chem. Phys. 76 (1982) 6318.

[101]- B. A. Sexton, Surf. Sci. 102 (1981) 271.

[102]- J. –J. Chen, Z. –C. Jiang, Y. Zhou, B. R. Chakraborty, N, Winograd, Surf. Sci. 328 (1995) 248.

[103]- M. Kerkar, A. B. Hayden, D. P. Woodruff, M. Kadodwala, R. G. Jones, J. Phys.: Condens. Matter 4 (1992) 5043.

[104]- P. Hofmann, D. Menzel, Surf. Sci. 191 (1987) 353.

[105]- M. Bader, A. Puschmann, J. Haase, Phys. Rev. B 33(1986) 7336

[106]- P. D. A. Pudney, M. Bowker, R. W. Joyner, Surf. Sci. 251-252 (1991) 1106.

[107]- A. F. Carley, P. R. Davies, G. G. Mariotti, S. Read, Surf. Sci. Lett. 364 (1996) L525.

[108]- S. L. Silva, R. M. Lemor, F. M. Leibsle, Surf. Sci. 421 (1999) 135.

[109]- S. L. Silva, R. M. Lemor, F. M. Leibsle, Surf. Sci. 421 (1999) 146.

[110]- S. M. Francis, F. M. Leisble, S. Haq, N. Xiang, M. Bowker, Surf. Sci. 315 (1994) 284.

[111]- M. Bowker, R. J. Madix, Surf. Sci. 95 (1980) 190.

[112]- I. E. Wachs, R. J. Madix, J. Catalysis 53 (1978) 208.

[113]- B. A. Sexton, A. E. Hughes, N. R. Avery, Surf. Sci. 155 (1985) 366.

[114]- F. M. Leibsle, S. M. Francis, S. Haq, M. Bowker, Surf. Sci. 318 (1994) 46.

[115]- P. R. Davies, G. G. Mariotti, J. Phys. Chem. 100 (1996) 19975.

[116]- C. Barnes, P. Pudney, Q. Guo, M. Bowker, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 86 (1990) 2693.

[117]- I. E. Wachs, R. J. Madix, Surf. Sci. 76 (1978) 531.

[118]- R. Zhang, A. J. Gellman, J. Phys. Chem. 95 (1991) 7433.

[119]- R. Ryberg, Phys. Rev. Lett. 49 (1982) 1579.

[120]- R. Ryberg, Phys. Rev. B 31 (1985) 2545.

[121]- R. Ryberg, J. Chem. Phys. 82 (1985) 567.

[122]- J. P. Camplin, E. M. McCash, Surf. Sci. 360 (1996) 229.

[123]- M. A. Karolewski, R. G. Cavell, Surf. Sci. 344 (1995) 131.

[124]- A. K. Chen, R. Masel, Surf. Sci. 343 (1995) 17.

[125]- P. M. Jones, J. A. May, J. B. Reitz, E. I. Solomon, J. Am. Chem. Soc. 120 (1998) 1506.

[126]- J. Hrbek, R. A. de Paola, F. M. Hoffmann, J. Chem. Phys. 81 (1984) 2818.

[127]- D. A. Outka, R. J. Madix, J. Am. Chem. Soc. 109 (1987) 1708.

[128]- G. J. Millar, C. H. Rochester, K. C. Waugh, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 88 (1992) 2257.

[129]- J. F. Edwards, G. L. Schrader, J. Phys. Chem. 89 (1985) 782.

[130]- G. J. Millar, J. B. Metson, G. A. Bowmaker, R. P. Cooney, J. Chem. Soc. Faraday. Trans. 91 (1995) 4149.

[131]- C. T. Williams, C. G. Takoudis, M. J. Weaver, J. Phys. Chem. B 102 (1998) 406.

[132]- D. A. Chen, C. M. Friend, J. Phys. Chem. B 101 (1997) 5712.

[133]- S. S. Fu, G. A. Somorjai, J. Phys. Chem. 96 (1992) 4542.

[134]- E. M. Stuve, R. J. Madix, B. A. Sexton, Surf. Sci. 119 (1982) 279.

[135]- G. A. Attard, H. D. Ebert, R. Parsons, Surf. Sci. 240 (1990) 125.

[136]- K. Klier, Adv. Catal. 31 (1982) 243.

[137]- W. –H. Hung, S. L. Bernasek, Surf. Sci. 346 (1996) 165.

[138]- L. E. Fleck, Z. C. Ying, M. Feehery, H. L. Daí, Surf. Sci. 296 (1993) 400.

[139]- C. –F. Mao, M. A. Vannice, J. Catal. 154 (1995) 230.

[140]- C. Houtman, M. A. Barteau, Surf. Sci. 248 (1991) 57.

[141]- M. Chtaib, P. A. Thiry, J. J. Pireaux, J. P. Delrue, R. Caudano, Surf. Sci. 162 (1985) 245.

[142]- A. Wander, B. W. Holland, Surf. Sci. Lett. 199 (1988) L403.

[143]- Th. Lindner, J. Somers, A. M. Bradshaw, G. P. Williams, Surf. Sci. 185 (1987) 75.

[144]- S. Timuss, A. Wander, D. A. King, Chem. Rev. 96 (1996) 1291.

[145]- W. –H. Hung, S. L. Bernasek, Surf. Sci. 346 (1996) 165.

[146]- M. Bowker, R. J. Madix, Surf. Sci. 102 (1981) 542.

[147]- J. Hasselstrom, O. Haris, M. Weinelt, N. Wassdahl, A. Nilsson, M. Nyberg, L. G. M. Pettersson, M. G. Samant, J. Stohr, Surf. Sci. 407 (1998) 221.

[148]- B. A. Sexton, R. J. Madix, Surf. Sci. 105 (1981) 177.

[149]- A. G. Sault, R. J. Madix, J. Phys. Chem. 90 (1986) 4723.

[150]- W. S. Sim, P. Gardner, D. A. King, J. Phys. Chem, 100 (1996) 12509.

[151]- D. A. Outka, R. J. Madix, Surf. Sci. 179 (1987) 361.

[152]- C. Xu, D. W. Goodman, J. Am. Chem. Soc. 117 (1995) 12354.

[153]- C. Xu, D. W. Goodman, J. Phys. Chem. 100 (1996) 1753.

[154]- M. R. Columbia, P. A. Thiel, Chem. Phys. Lett. 220 (1994) 167.

[155]- C. M. Friend, X. Xu, Annu. Rev. Phys. Chem. 42 (1991) 251.

[156]- N. D. S. Canning, R. J. Madix, J. Phys. Chem. 88 (1984) 2437.

[157]- P. C. Engelking, G. B. Ellison, W. C. Lineberger, J. Chem. Phys. 69 (1978) 1826.

[158]- R. Ortis, O. P. Márquez, J. Márquez, C. Gutiérrez, J. Phys. Chem. 100 (1996) 8389.

[159]- A. Hamnett, Catal. Today 38 (1997) 445.

[160]- M. I. Lopes, I. Fonseca, P. Olivi, B. Beden, F. Hahn, J. –M. Léger, C. Lamy, J. Electroanal. Chem. 346 (1993) 415.

[161]- J. A. Caram, C. Gutiérrez, J. Electroanal. Chem. 291 (1990) 289.

[162]- T. Iwasita, W. Vielstich, E. Santos, J. Electroanal. Chem. 229 (1987) 367.

[163]- J. Willsau, O. Wolter, J. Jeitbaum, J. Electroanal. Chem. 185 (1985) 163.

[164]- R. L. Sobocinski, J. E. Pemberton, Langmuir 8 (1992) 2049.

[165]- P. Olivi, L. O. S. Bulhões, J. –M. Leger, F. Hahn, B. Beden, C. Lamy, J. Electroanal. Chem. 379 (1994) 241.

[166]- M. E. Vela, R. O. Lezna, N. R. de Tacconi, A. J. Arvia, B. Beden, F. Hahn, C. Lamy, J. Electroanal. Chem. 323 (1992) 289.

[167]- J. R. B. Gomes, J. A. N. F. Gomes, J. Mol. Struct. (Theochem) 463 (1999) 163

[168]- J. R. B. Gomes, J. A. N. F. Gomes, J. Mol. Struct. (Theochem) 000 (1999) 000.

[169]- J. R. B. Gomes, J. A. N. F. Gomes, Surf. Sci. 432 (1999) 279.

[170]- J. R. B. Gomes, J. A. N. F. Gomes, Electrochim. Acta 000 (1999) 000.

[171]- J. R. B. Gomes, J. A. N. F. Gomes, Surf. Sci. em impressão.

[172]- J. R. B. Gomes, J. A. N. F. Gomes, J. Electroanal. Chem. submetido.

[173]- J. R. B. Gomes, J. A. N. F. Gomes, em preparação.

[174]- J. R. B. Gomes, J. A. N. F. Gomes, Surf. Sci. em impressão.

[175]- L. A. Curtiss, L. D. Kock, J. A. Pople, J. Chem. Phys. 95 (1991) 4040.

[176]- M. Witko, K. Hermann, J. Chem. Phys. 101 (1994) 10173.

[177]- D. W. Bullet, W. G. Dawson, Prog. Surf. Sci. 25 (1987) 275.

[178]- J. A. Rodriguez, C. T. Campbell, Surf. Sci. 183 (1987) 449.

[179]- S. P. Mehandru, A. B. Anderson, Surf. Sci. 219 (1989) 68.

[180]- M. Casarin, G. Granozi, M. Sambi, E. Tondello, A. Vittadini, Surf. Sci. 307-309 (1994) 95.

[181]- M. Casarin, C. Maccato, A. Vittadini, J. Chem. Soc. 94 (1998) 797.

[182]- T. Kakumoto, T. Watanabe, Catal. Today 36 (1997) 39.

[183]- A. Rauk, D. Yu, D. A. Armstrong, J. Am. Chem. Soc. 116 (1994) 8222.

[184]- A. Rauk, D. Yu, P. Borowski, B. Roos, Chem. Phys. 197 (1995) 73.

[185]- D. Feller, E. S. Huyser, W. T. Borden, E. R. Davidson, J. Am. Chem. Soc. 105 (1983) 1459.

[186]- H. Yang, J. L. Whitten, Langmuir 11 (1995) 853.

[187]- H. Yang, Surf. Sci. 343 (1995) 61.

[188]- J. A. Rodriguez, Surf. Sci. 273 (1992) 385.

[189]- K. Hermann, C. Meyer, Surf. Sci. 277 (1992) 377.

[190]- P. Uvdal, A. D. MacKerell, Jr., Surf. Sci. 393 (1997) 141.

[191]- H. Yang, J. L. Whitten, C. M. Friend, Surf. Sci. 313 (1994) 295.

[192]- A. B. Anderson, P. Shiller, Surf. Sci. 345 (1996) 274.

[193]- P. Shiller, A. B. Anderson, J. Phys. Chem 97 (1993) 189.

[194]- H. Yang, J. L. Whitten, J. S. Huberty, R. J. Madix, Surf. Sci. 375 (1997) 268.

[195]- P. Shiller, A. B. Anderson, J. Phys. Chem. 95 (1991) 1396.

[196]- L. T. Sein, Jr., S. A. Jansen, J. Phys. Chem. B 102 (1998) 2415.

[197]- P. P. Olivera, E. M. Patrito, H. Sellers, Surf. Sci. 327 (1995) 330.

[198]- K. Fan, B. Shen, W. Wang, J. Deng, J. Molec. Struct. (Theochem) 422 (1998) 191.

[199]- F. Delbecq, P. Sautet, Surf. Sci. 295 (1993) 353.

[200]- F. Delbecq, P. Sautet, Langmuir 9 (1993) 197.

[201]- Q. Minlong, C. Barbier, R. Subra, J. Mol. Catal. 57 (1989) 165.

[202]- J. T. Carter, D. B. Cook, J. Molec. Struct. (Theochem) 251 (1991) 111.

[203]- H. Tachikawa, S. Lunell, C. Tornkvist, A. Lund, J. Molec. Struct. (Theochem) 304 (1994) 25.

[204]- T. P. W. Jungkamp, J. H. Seinfeld, Chem. Phys. Lett 263 (1996) 371.

[205]- J. Leszczynski, L. Goodman, J. S. Kwiatkowski, Theor. Chem. Acc. 97 (1997) 195.

[206]- M. Merchan, B. O. Roos, Theor. Chim. Acta 92 (1995) 227.

[207]- M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. W. Wong, J. B. Foresman, M. A. Robb, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, and J. A. Pople, Gaussian 92/DFT, Revision G.2, (Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1993).

[208]- M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian 94, Revision D.4, (Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995).

[209]- 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. Millan, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J.Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adammo, S. Clifford, J.

Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, G. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, 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, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian 98, Revisions A.3, (Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998).

[210]- A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648.

[211]- C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1980) 785.

[212]- J. B. Foresman, Eleen Frish, Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, second edition, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1996.

[213]- A. Gorling, S. B. Trickey, P. Gisdakis, N. Rosch, submetido.

[214]- M. W. Wong, Chem. Phys. Lett. 256 (1996) 391.

[215]- E. J. Baerends, O. V. Gritsenko, J. Phys. Chem. A 101 (1997) 5383.

[216]- A. Ignaczak, J. A. N. F. Gomes, Chem. Phys. Lett. 257 (1996) 609.

[217]- A. Ricca, C. W. Baushchlicher, Jr. Theor. Chim. Acta 92 (1995) 123.

[218]- Interatomic distances supplement, London: The Chemical Society, Burlington House, W.1 1965.

[219]- P. J. Hay, W. R. Wadt, J. Chem. Phys. 82 (1985) 270.

[220]- W. R. Wadt, P. J. Hay, J. Chem. Phys. 82 (1985) 284.

[221]- P. J. Hay, W. R. Wadt, J. Chem. Phys. 82 (1985) 299.

[222]- D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24 (1928) 89.

[223]- V. Fock, Z. Phys. 61 (1930) 126.

[224]- L. A. Curtiss, K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, J. Chem. Phys. 94 (1991) 7221.

[225]- C. Moller, M. S. Plesset, Phys. Rev. 46 81934) 618.

[226]- A. D. Becke, Phys. Rev. A 38 (1988) 3098.

[227]- K. Bleakey, P. Hu, J. Am. Chem. Soc. 121 (1999) 7644.

[228]- NBO version 3.1, E. D. Glendening, A. E. reed, J. E. Carpenter and F. Weinhold, program included in the Gaussian 9x package.

[229]- C. J. Nelin, P. S. Bagus and M. R. Philpott, J. Chem. Phys. 87 (1987) 2170.

[230]- P. S. Bagus, G. Pacchioni and M. R. Philpott, J. Chem. Phys. 90 (1989) 4287.

[231]- G. Pacchioni, P. S. Bagus and M. R. Philpott, Phys. D 12 (1989) 543.

[232]- G. Pacchioni, P. S. Bagus, M. R. Philpott and C. J. Nelin, Int. J. Quantum Chem. 38 (1990) 675.

[233]- P. S. Bagus and F. Illas, Phys. Rev. B 42 (1990) 10852.

[234]- R. S. Mulliken, J. Chem. Phys. 23 (1955) 1833

[235]- B. H. Besler, K. M. Merz, Jr., P. A. Kollman, J. Comp. Chem. 11 (1990) 431.

[236]- U. C. Singh, P. A. Kollman, J. Comp. Chem. 5 (1984) 129.

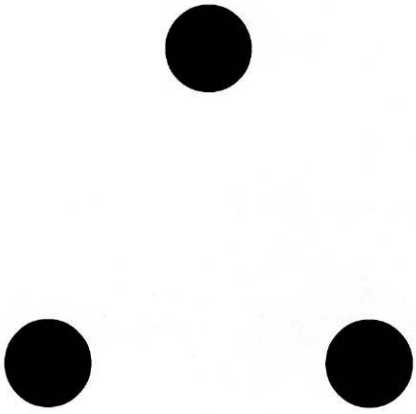
[237]- C. M. Breneman, K. B. Wiberg, J. Comp. Chem. 11 (1990) 361.

[238]- P. P. Olivera, E. M. Patrito, H. Sellers and E. Schustorovich, *J. Molec. Catal. A: Chemical* 119 (1997) 275.

[239]- H. Sellers, E. M. Patrito, P. P. Olivera, Surf. Sci. 356 (1996) 222.

[240]- P. S. Bagus, C. W. Bauschlicher Jr., C. J. Nelin, B. C. Laskowski, and M. Seel, *J. Chem. Phys*. 81 (1984) 3594.

[241]- A. Ignaczak, J. A. N. F. Gomes, J. Electroanal. Chem. 420 (1997) 209.



CAPÍTULO 4

4 CONCLUSÕES

O desenvolvimento de catalisadores químicos era, até ao início dos anos oitenta, um processo empírico devido à escassez de técnicas experimentais que possibilitassem o estudo dos fenómenos catalíticos. O aperfeiçoamento de técnicas de raios X e o aparecimento de outras técnicas mais sofisticadas permitiu que fossem revelados muitos segredos dos processos de catálise heterogénea. Detectaram-se inúmeros intermediários que ocorrem ao longo de algumas reacções catalíticas e outros foram propostos. Infelizmente, apesar destes grandes avanços na ciência das superfícies, a maioria das reacções catalíticas envolve vários passos de reacção o que significa que são formadas e consumidas muitas espécies químicas distintas ao longo do processo catalítico. Acresce o facto de muitas destas espécies serem bastante instáveis e por isso com um tempo de vida muito curto, decompondo-se rapidamente noutras espécies. Assim, a grande variedade de espécies químicas que co--existem num processo catalítico e a instabilidade de alguns intermediários complica a interpretação dos dados experimentais. É pois, compreensível que as substâncias mais estudadas sejam moléculas de estrutura simples como é o caso do metanol. Os processos catalíticos que envolvem o metanol têm muito interesse pois este é o produto principal formado a partir do gás de síntese e é também usado na indústria química como reagente para a obtenção de formaldeído. Ambas as reacções são catalisadas por superfícies de metais de transição. Uma outra razão é devida ao facto do metanol servir como modelo para interpretar reacções químicas onde estejam envolvidos álcoois de cadeia carbonada mais longa. Porém, o estudo experimental dos mecanismos de reacção envolvendo o metanol é complicado, devido ao elevado número de intermediários e produtos de reacção. Neste trabalho elaborou-se um estudo quântico usando um dos métodos mais populares baseado na teoria dos funcionais de densidade, B3LYP, que se havia anteriormente mostrado bastante adequado para o tratamento teórico de sistemas onde estão envolvidos elementos de transição.

Inicialmente, tendo em conta os dados existentes para a adsorção do radical metoxilo, provenientes de trabalhos onde foram usadas várias técnicas experimentais, efectuou-se o estudo da interacção do CH_3O com as superfícies (111) de cobre, prata e ouro. Os resultados deste estudo mostraram que a simulação da superfície metálica por um pequeno agregado metálico é eficiente. Os valores calculados e os obtidos experimentalmente são concordantes. O radical é adsorvido preferentemente em cavidades

fcc em todas as superfícies consideradas, através do átomo de oxigénio e com o eixo C-O praticamente normal à superfície metálica. A energia de adsorção desce ao longo do grupo e a ligação à superfície tem carácter iónico. Não foi encontrado na literatura qualquer trabalho, experimental ou teórico, sobre a adsorção do radical metoxilo em ouro. Dada a qualidade dos resultados obtidos para as superfícies de cobre e de prata, pode-se dizer que os resultados calculados para a superfície de ouro são fiáveis.

Uma vez que o método empregue no estudo da adsorção do radical metoxilo proporcionou a obtenção de bons resultados, procedeu-se, de uma forma similar, ao estudo da adsorção de outras espécies químicas importantes no mecanismo da reacção de oxidação do metanol.

A forma como o formato é adsorvido em cobre tem originado muitos trabalhos experimentais cujos resultados raramente são concordantes. De modo a contribuir para a elucidação da geometria do formato adsorvido, estudou-se a adsorção do formato nas superfícies Cu (100), Cu (110) e Cu (111). Concluiu-se que o formato é preferentemente adsorvido numa conformação em ponte, com ambos os átomos de oxigénio equidistantes da superfície metálica, numa posição de ponte-curta. Esta posição é muito semelhante para as três superfícies consideradas. O plano da molécula encontra-se perpendicular à superfície metálica. Novamente, tal como com o metoxilo, a interacção com a superfície tem um carácter fortemente iónico e são envolvidas nesta ligação as orbitais *p* dos átomos de oxigénio e as orbitais *d* dos átomos de cobre.

Os bons resultados obtidos para a caracterização da forma de adsorção do formato como intermediário na reacção de oxidação do metanol, procedeu-se ao estudo da adsorção de duas espécies químicas para as quais não existem dados experimentais, H_2CO_2 e HCO.

O dioximetileno foi proposto como sendo o intermediário na reacção de formação do formato a partir do formaldeído. Porém, a sua possível instabilidade tornam o estudo experimental desta espécie química praticamente impossível com as técnicas existentes. O trabalho realizado mostra que o dioximetileno adsorvido é mais estável que o formaldeído no estado gasoso. Por outro lado, o formato é ainda mais estável que o dioximetileno o que quer dizer, possivelmente, que a não detecção experimental do dioximetileno se deve ao facto da reacção $H_2CO \longrightarrow H_2CO_2 \longrightarrow HCO_2$ ser bastante rápida. Esta espécie foi detectada experimentalmente em superfícies de óxidos metálicos, o que levou a que fossem calculadas as frequências vibracionais do dioximetileno adsorvido com o intuito de virem a ser usadas na interpretação de futuros resultados experimentais.

O metanol é também apontado como um forte candidato a ser usado nas denominadas células de combustível. Uma das razões principais é a libertação de 6 electrões na reacção de oxidação total do metanol a dióxido de carbono. Os mecanismos de reacção na fase gasosa e na fase líquida são muito semelhantes. Em meio alcalino, o meio apontado como sendo o mais indicado para as células de combustível, o metanol origina formaldeído que é depois oxidado a formato. Neste passo de reacção foi evidenciado um outro intermediário possuindo uma ligação dupla C=O, sendo então proposto que se tratava do formilo, HCO. No âmbito deste trabalho foi elaborado um estudo teórico da adsorção desta espécie nas superfícies de cobre, ouro e platina. A reacção de oxidação nas superfícies de cobre e de ouro é diferente da verificada sobre a superfície da platina pois foi detectada a presença de "venenos químicos" apenas no último caso. A presença de "venenos químicos" está associada à forma de adsorção do formilo pois esta espécie é proposta como sendo intermediária quer na reacção de formação do formato quer na reacção de formação dos "venenos químicos". Quando comparadas com a superfície de Pt, observa-se nas superfícies de cobre e de ouro um aumento da produção de formato. Os resultados, obtidos através do estudo teórico, mostram que de facto a adsorção do formilo na superfície de platina é diferente da adsorção nas outras duas superfícies consideradas. A ligação à superfície é muito forte com carácter predominantemente covalente a geometria do formilo na platina é bastante distinta da calculada para as superfícies de cobre ou de ouro.

Uma outra fase do trabalho consistiu no estudo do passo reaccional $CH_3O \longrightarrow H_2CO$. Apesar de se conhecer bem a forma como o radical metoxilo é adsorvido em várias superfícies metálicas, algumas dúvidas não foram esclarecidas com os recentes trabalhos de STM. Por exemplo, permanece a questão de se o metoxilo interactua directamente com a superfície catalítica originando formaldeído e hidrogénio atómico ou se existirá alguma outra espécie envolvida neste passo mecanístico. As dúvidas persistem se se considerar que a inclinação do eixo C-O do radical metoxilo destabiliza bastante a adsorção desta espécie. De modo a tentar resolver esta questão, procedeu-se ao estudo comparativo da decomposição do CH_3O em H_2CO e H na superfície limpa de cobre e da reacção do CH_3O com o OH dando origem a H_2CO e H_2.

Os resultados obtidos são muito interessantes na medida em que é prevista teoricamente uma barreira de energia mais baixa no caso da reacção com o hidroxilo co-adsorvido. Contudo a diferença energética entre as duas situações é pequena. Concluímos que mesmo com uma probabilidade de ocorrência da reacção entre as espécies co-adsorvidas inferior à

da decomposição na superfície limpa, a reacção é possível pois existem na superfície catalítica grandes quantidades de oxigénio atómico e de espécies OH produzidas aquando da reacção do metanol com o oxigénio atómico. Também a ocorrência da decomposição do CH_3O em H_2CO deverá ser facilitada junto a degraus na superfície.

De modo a ter uma visão global do perfil energético ao longo da reacção de oxidação foi também estudada a adsorção do metanol e do formaldeído na superfície de cobre. Os resultados indicam que estas espécies interactuam fracamente com s superfície metálica e por isso não se registam grandes diferenças entre a geometria das espécies adsorvidas e a das espécies na fase gasosa. A grande distância à superfície, ao contrário do observado com as espécies referidas anteriormente, leva a concluir que a adsorção destas moléculas é claramente física.

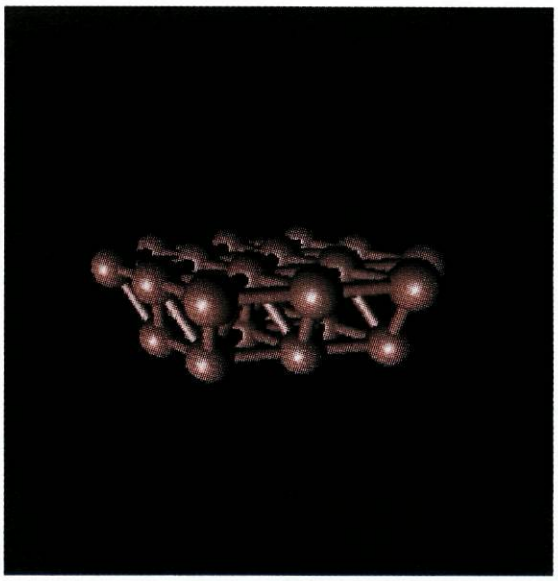


Figura 4. 1. Agregado Cu_{22}.

Uma comparação directa dos resultados obtidos para a adsorção de todas as espécies químicas estudadas não é possível pois foram usadas "condições teóricas" diferentes. A razão principal deve-se à evolução natural da informática ao longo dos últimos quatro anos o que permitiu o acesso a computadores cada vez mais rápidos. O maior poder de cálculo proporcionou a realização de estudos teóricos onde foram usados agregados metálicos de maior dimensão e também bases de funções mais completas. A variação das "condições teóricas" obrigou à realização de novos cálculos de modo a serem obtidos os parâmetros geométricos e energias de todas as espécies de todas as espécies estudadas anteriormente adsorvidas sobre um agregado metálico comum. O objectivo principal foi o de obter uma visão geral do processo de oxidação do metanol. Foi usado um agregado de 22 átomos de cobre (figura 4.1) para estudar as conformações mais estáveis do metanol, do metoxilo, do formaldeído, do dioximetileno e do formato adsorvidos na superfície de cobre (111). Os resultados geométricos optimizados são bastante próximos dos apresentados nos sub-capítulos anteriores.

A variação da energia ao longo da reacção de oxidação do metanol catalisada por cobre encontra-se ilustrada nos diagramas das figuras 4.2 e 4.3. A diferença entre os dois

diagramas consiste no modo como ocorre a reacção de formação do formaldeído.

Na figura 4.2 apresentam-se os resultados para a reacção de oxidação onde ocorre a decomposição do radical metoxilo em formaldeído e hidrogénio, enquanto que na figura 4.3

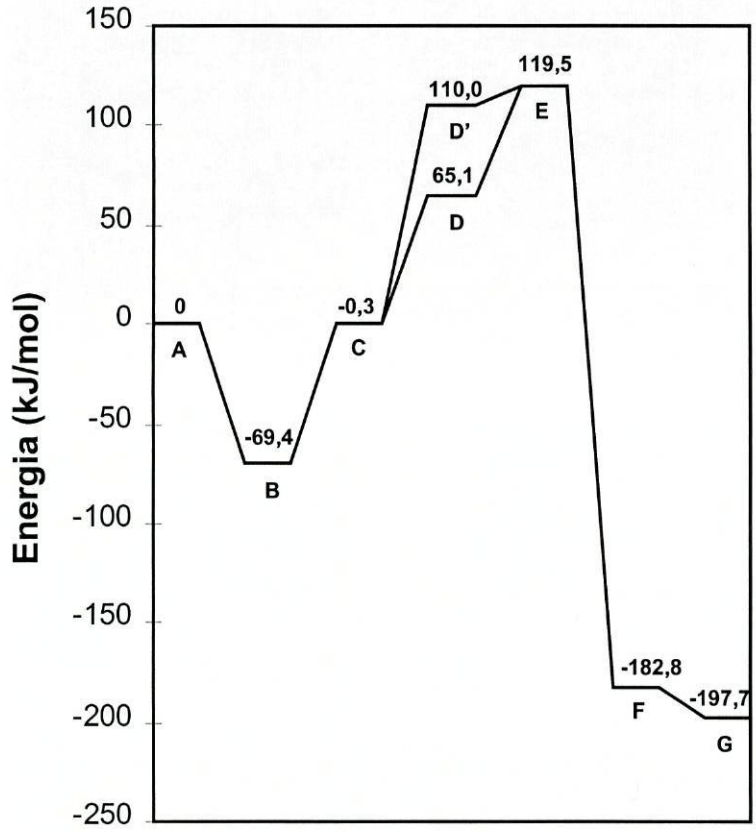


Figura 4. 2. Diagrama de energia para a reacção de oxidação do metanol. A- $2CH_3OH_{(g)} + 3O_{(ads)}$; B- $2CH_3OH_{(ads)} + 3O_{(ads)}$; C- $2CH_3O_{(ads)} + 2O_{(ads)} + H_2O_{(g)}$; D- $2H_2CO_{(ads)} + 2O_{(ads)} + H_2O_{(g)} + H_{2\,(g)}$; D'- $2H_2CO_{(g)} + 2O_{(ads)} + H_2O_{(g)} + H_{2\,(g)}$; E- $2H_2CO_{2\,(ads)} + H_2O_{(g)} + H_{2\,(g)}$; F- $2HCO_{2\,(ads)} + H_2O_{(g)} + 2H_{2\,(g)}$; G- $2CO_{2\,(g)} + H_2O_{(g)} + 3H_{2\,(g)}$.

o radical metoxilo reage com oxigénio atómico presente na superfície, originando formaldeído e água. Não são incluídas nestas figuras as barreiras de energia entre os patamares correspondentes aos vários estágios da reacção de oxidação do metanol.

Na situação descrita pela figura 4.2, a energia necessária para a formação de formaldeído é de 55 $kJmol^{-1}$, enquanto que para haver oxidação total a dióxido de carbono é necessária uma energia de 60 $kJmol^{-1}$. Estes valores são muito superiores aos verificados para a reacção de oxidação onde o radical metoxilo reage com oxigénio atómico existente na superfície de cobre (figura 4.3). Nesta situação, a oxidação do metanol a formaldeído ocorre praticamente sem custos em termos energéticos. Para haver oxidação total é

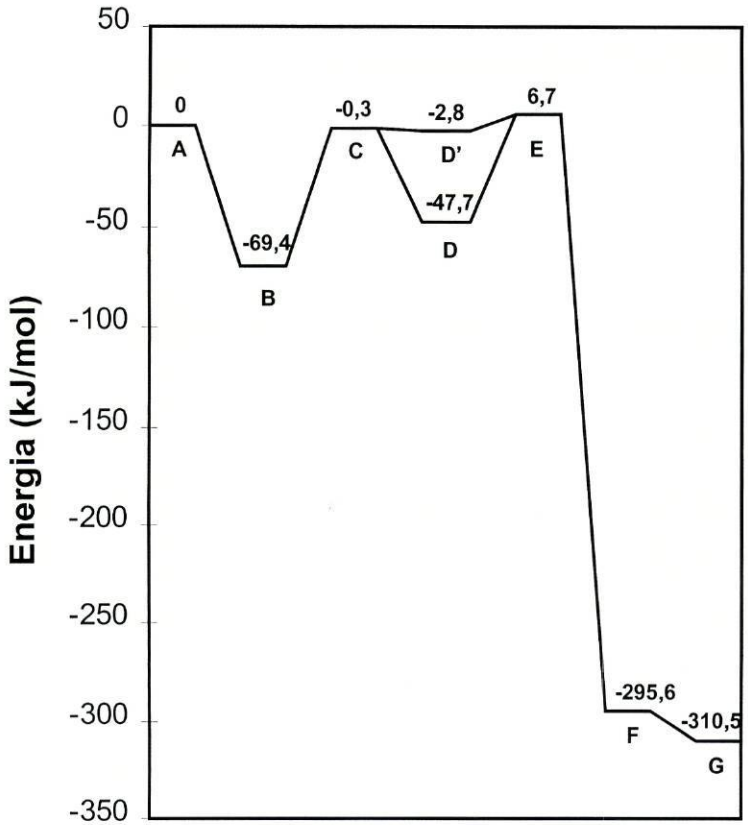
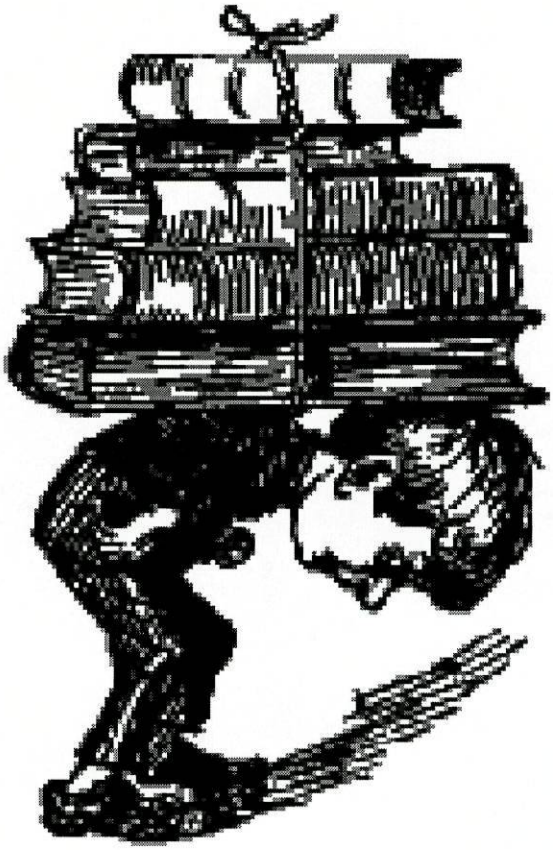


Figura 4. 3. Diagrama de energia para a reacção de oxidação do metanol. A- $2CH_3OH_{(g)} + 4O_{(ads)}$; B- $2CH_3OH_{(ads)} + 4O_{(ads)}$; C- $2CH_3O_{(ads)} + 3O_{(ads)} + H_2O_{(g)}$; D- $H_2CO_{(ads)} + 2O_{(ads)} + 2H_2O_{(g)}$; D'- $H_2CO_{(g)} + 2O_{(ads)} + 2H_2O_{(g)}$; E- $H_2CO_{2\,(ads)} + 2H_2O_{(g)}$; F- $HCO_{2\,(ads)} + 2H_2O_{\,(g)} + H_{2\,(g)}$; G- $CO_{2\,(g)} + 2H_2O_{\,(g)} + 2H_{2\,(g)}$.

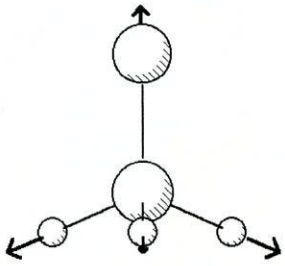
necessária uma energia de ≈ 3,5 kJmol^{-1}. O esquema de reacção onde se incluem espécies capazes de captar o átomo de hidrogénio do radical metoxilo é claramente preferido. Já tínhamos verificado anteriormente que a barreira de energia para a oxidação do radical metoxilo a formaldeído era mais baixa no caso em que havia co-adsorvido, na superfície de cobre, o radical hidroxilo. O passo de reacção $H_2CO_2 \longrightarrow HCO_2 + H$ é altamente favoreciso e deverá ocorrer muito rapidamente. Este é com certeza o motivo principal para a não detecção experimental do dioximetileno.



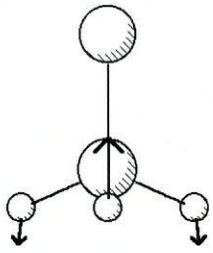
APÊNDICES

APÊNDICE A1

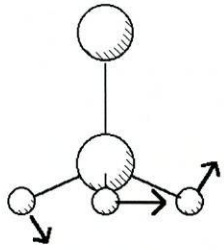
Representação dos modos normais do metoxilo (vista lateral)



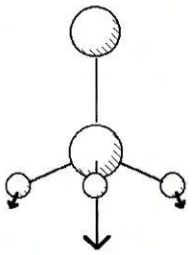
$\upsilon(CO)$



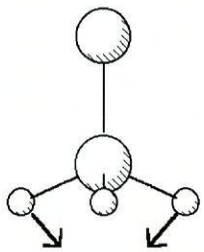
$\rho(CH_3)$



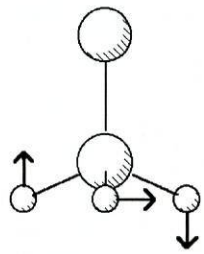
$\rho(CH_3)$



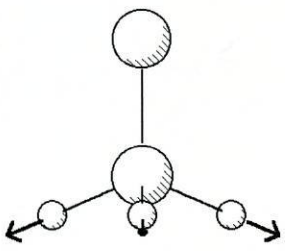
$\delta_{sim}(CH_3)$



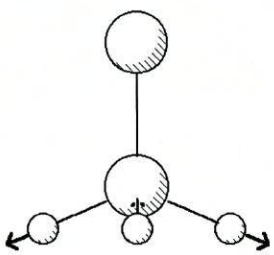
$\delta_{assim}(CH_3)$



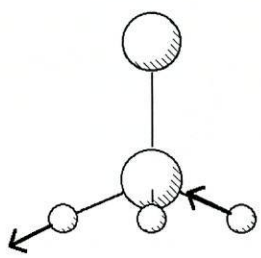
$\delta_{assim}(CH_3)$



$\upsilon_{sim}(CH_3)$

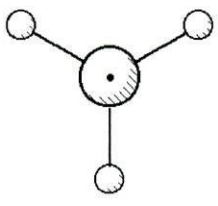


$\upsilon_{assim}(CH_3)$

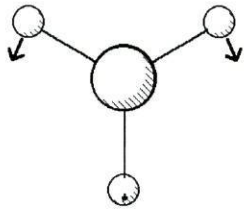


$\upsilon_{assim}(CH_3)$

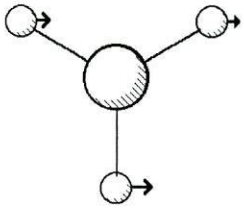
Representação dos modos normais do metoxilo (vista de cima)



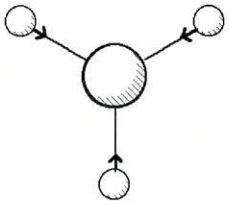
$\upsilon(CO)$



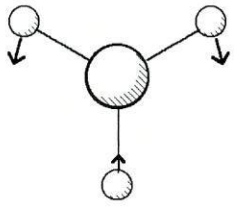
$\rho(CH_3)$



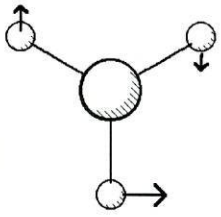
$\rho(CH_3)$



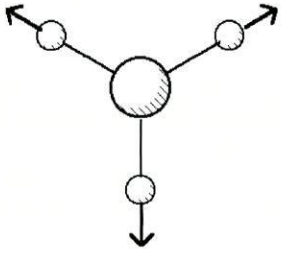
$\delta_{sim}(CH_3)$



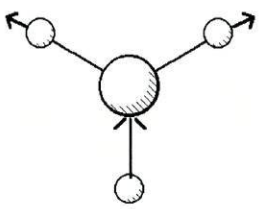
$\delta_{assim}(CH_3)$



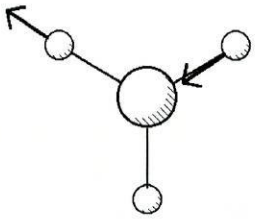
$\delta_{assim}(CH_3)$



$\upsilon_{sim}(CH_3)$



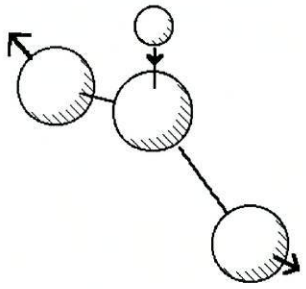
$\upsilon_{assim}(CH_3)$



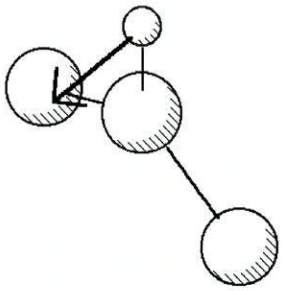
$\upsilon_{assim}(CH_3)$

APÊNDICE A2

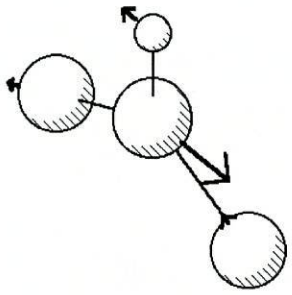
Representação dos modos normais do formato



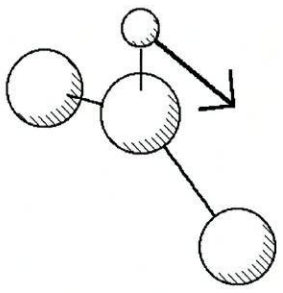
$\delta(CO_2)$



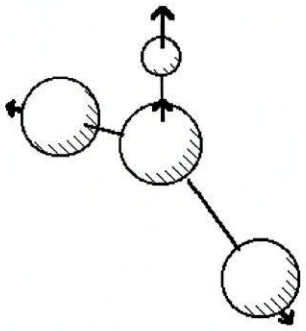
$w_{\text{fora-do-plano}}(CH)$



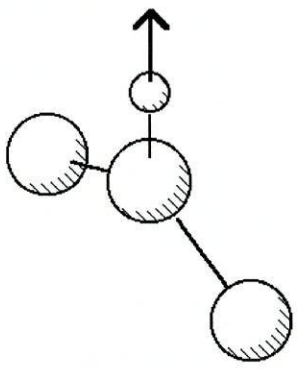
$\upsilon_{\text{assim}}(CO_2)$



$w_{\text{no-plano}}(CH)$



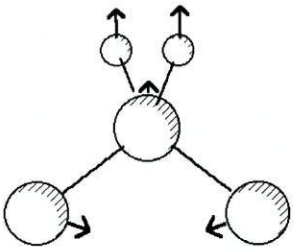
$\upsilon_{\text{sim}}(CO_2)$



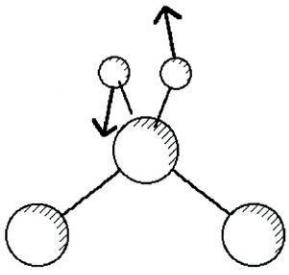
$\upsilon(CH)$

APÊNDICE A3

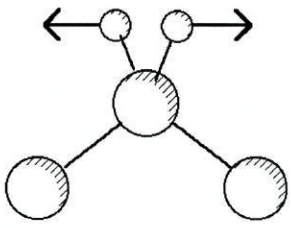
Representação dos modos normais do dioximetileno



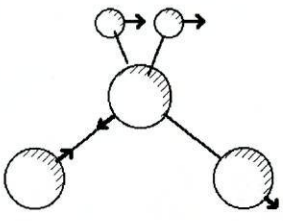
$\delta(CO_2)$



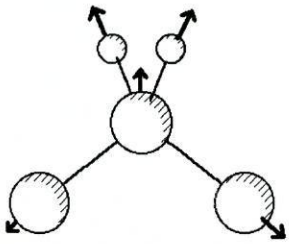
$\rho(CH_2)$



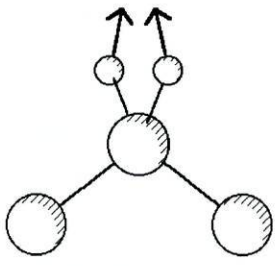
$\tau(CH_3)$



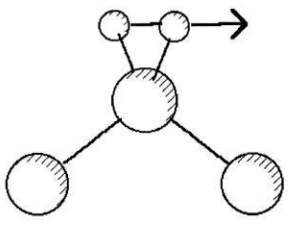
$\upsilon_{assim}(CO_2)$



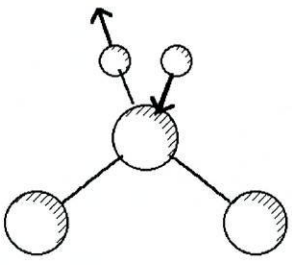
$\upsilon_{sim}(CO_2)$



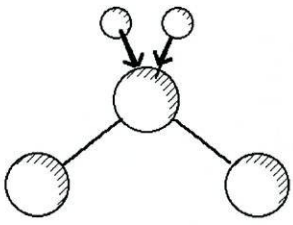
$\delta(CH_2)$



$w(CH_2)$



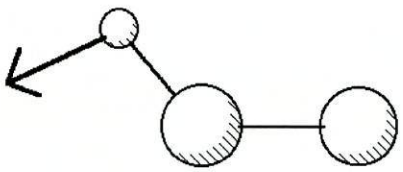
$\upsilon_{assim}(CH_2)$



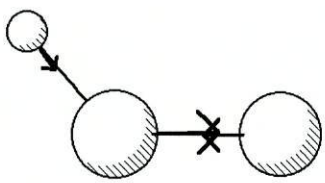
$\upsilon_{sim}(CH_3)$

APÊNDICE A4

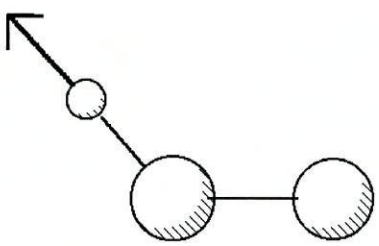
Representação dos modos normais do formilo



$\delta(CO_2)$



$\upsilon_{sim}(CO_2)$



$\upsilon(CH)$

APÊNDICE A5

Constantes e factores de conversão

Quantidade	Símbolo ou formula	Unid. atómicas	Unidades SI	Outras unidades
Raio de Bohr	a_0	1	$5{,}2917706\times10^{-11}$ m	0,52917706 Å
Momento dipolar	ea_0	1	$8{,}478418\times10^{-30}$ Cm	2,541765 debyes
Energia	E	1	$4{,}359816\times10^{-18}$ J	$6{,}275098\times10^{2}$ kcalmol^{-1}

1 kcalmol^{-1} = 4,184 kJmol^{-1}