

Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Leandro Moreira de Campos Pinto

**A TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE NA
CARACTERIZAÇÃO DE FASES INTERMETÁLICAS
ORDENADAS**

**Bauru
2009**

Leandro Moreira de Campos Pinto

**A TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE NA
CARACTERIZAÇÃO DE FASES INTERMETÁLICAS
ORDENADAS**

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais. Sob a orientação do Prof. Dr. Antonio Carlos Dias Ângelo.

Este trabalho foi financiado pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP através da concessão da bolsa de Mestrado

**Bauru
2009**

Pinto, Leandro Moreira de Campos.

A Teoria do Funcional da Densidade na Caracterização de Fases Intermetálicas Ordenadas / Leandro Moreira de Campos
Pinto, 2009.

102 f. il.

Orientador: Antonio Carlos Dias Ângelo

Dissertação (Mestrado)– Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2009

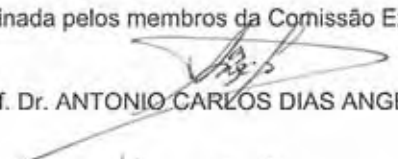
1. Fase intermetálica. 2. Teoria do funcional da densidade. 3. Estrutura eletrônica. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

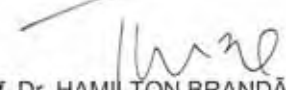


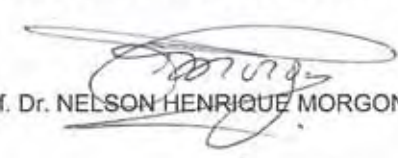
UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
CAMPUS DE BAURU
FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE LEANDRO MOREIRA DE CAMPOS PINTO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 03 dias do mês de novembro do ano de 2009, às 10:30 horas, no(a) Anfiteatro da Pós-graduação / FC, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. ANTONIO CARLOS DIAS ANGELO do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. HAMILTON BRANDÃO VARELA DE ALBUQUERQUE do(a) Instituto de Química de São Carlos / USP, Prof. Dr. NELSON HENRIQUE MORGON do(a) Departamento de Físico Química - Instituto de Química / Universidade Estadual de Campinas, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de LEANDRO MOREIRA DE CAMPOS PINTO, intitulado "A TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE NA CARACTERIZAÇÃO DE FASES INTERMETÁLICAS ORDENADAS". Após a exposição, o discente foi argüido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: aprovado. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. ANTONIO CARLOS DIAS ANGELO


Prof. Dr. HAMILTON BRANDÃO VARELA DE ALBUQUERQUE


Prof. Dr. NELSON HENRIQUE MORGON

Aos meus amados pais Mauricio e Elma.

Agradecimentos

A Deus.

Ao Professor Antonio Carlos pela orientação e colaboração neste trabalho, pela seriedade empregada no desenvolvimento de toda a pesquisa e pela amizade adquirida ao longo desses anos.

A todos os meus familiares queridos (avós, tios, primos) que tenho um carinho imenso. Em especial aos meus pais, Mauricio e Elma, e meu irmão Lucas, por todo o apoio e confiança em mais uma etapa nesta caminhada de sucesso.

A minha namorada Karla pelo amor e carinho, e pela compreensão nos momentos de ausência.

Aos amigos com os quais tenho passado bons momentos: André, Marcilene, Tatiane, Paula, Pedro, Cássio, Rafael.

Aos colegas de laboratório do Grupo de Eletrocatalise e Reações Superficiais: Letícia, Talita, Vinícius, Neide, Taís, Elenice, Marcelo e Bruna.

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela concessão da bolsa de Mestrado (Proc. nº. 2007/05998-9).

Este trabalho só foi possível devido ao apoio creditado por todos acima citados e por todos aqueles outros que de forma direta ou indireta ajudaram no bom desenvolvimento desta pesquisa e que acreditaram.

Resumo

A utilização das fases intermetálicas ordenadas como eletrocatalisadores em células a combustível já pode ser considerada como uma solução iminente para os problemas que envolvem a eficiência do dispositivo e as questões econômicas. Para assegurar que as propriedades geométricas e eletrônicas destes materiais sejam realmente as almejadas para atender a todas as exigências na eletrocatalise das reações de oxidação das moléculas é necessário um estudo aprofundado de caracterização das fases intermetálicas, comumente realizado por criteriosas técnicas experimentais. Entretanto, experimentalmente, a caracterização destes materiais não fornece informações precisas que permitam correlacionar as propriedades dos materiais com o seu desempenho frente a uma dada reação eletrocatalítica. Desta forma, uma estratégia metodológica para se obter um conhecimento mais adequado no estudo das fases intermetálicas é a utilização de métodos computacionais, baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT). A metodologia empregada neste trabalho aborda uma sistemática para a otimização das propriedades geométricas através da minimização da energia total do sistema, bem como uma avaliação da estrutura eletrônica para estes materiais por meio de projeções sobre os orbitais atômicos na densidade de estados e de mapas de densidade de carga. O processo de otimização é feito por cálculos de campo auto-consistente sucessivos que variam o parâmetro de rede até encontrar uma estrutura que possua energia mínima, este processo pode ser realizado de duas formas, manual e automaticamente pelo código computacional, os resultados obtidos mostram que ambas as formas possuem a mesma precisão, levando a valores quase que idênticos e que permitem reproduzir bem os cristais para os materiais estudados. A análise comparativa entre os dados cristalográficos da literatura e os resultados aqui apresentados mostra erros muito pequenos (da ordem de 2-3% para a maioria dos materiais), que podem ser atribuídos unicamente às várias aproximações matemáticas aplicadas nos cálculos e, então, não são significativamente relevantes. O estudo para estrutura eletrônica dos materiais se mostrou bastante oportuno, proporcionando informações sobre os possíveis sítios de adsorção em reações eletrocatalíticas, em que a predominância na estrutura

eletrônica do material é proveniente quase que exclusivamente dos orbitais *d* dos metais nobres. E, com isso, foi determinado o parâmetro centro da banda-*d* que permite a quantificação relativa da densidade eletrônica do material em termos comparativos de sua eficiência quanto material eletrocatalítico. Os procedimentos foram aplicados tanto para o seio quanto para algumas superfícies das fases intermetálicas. Os resultados obtidos mostram que esta metodologia é bastante conveniente, levando a uma compreensão em nível atômico/molecular de características até então não explicitadas pelas técnicas experimentais. As informações obtidas com o desenvolvimento deste trabalho irão contribuir na formulação de uma base para se explicar a forma com que as propriedades geométricas e eletrônicas das fases intermetálicas influem na propriedade eletrocatalítica das mesmas quando estas forem testadas como ânodo em células a combustível.

Palavras-chave: Fase intermetálica. Teoria do funcional da densidade. Cálculos de primeiros princípios. Estrutura eletrônica.

Abstract

The use of ordered intermetallic phases as electrocatalysts in fuel cells can now be regarded as an imminent solution for the problems concerning the efficiency of the device and for economic issue. To ensure that the geometric and electronic properties of these materials are actually suitable for the requirements in the electrocatalysis of molecules oxidation reactions need a meticulous characterization of the intermetallic phases, in general done by standard experimental techniques. However, the characterization of these materials performed solely experimentally does not provide accurate information to enable correlation of the properties of the materials with their performance against a given electrocatalytic reaction. Thus, a methodological strategy for obtaining a better knowledge in the study of ordered intermetallic phases is the use of computational methods, based on the Density Functional Theory. The methodology used in this research presents a systematic optimization of the geometric properties by minimizing the total energy of the system and an evaluation of the electronic structure for these materials by means of the density of states projected onto atomic orbital and charge density maps. The optimization process is done by successively self-consistent field calculations that vary the lattice parameter to find a structure that has a minimum energy, this process can be accomplished in two ways, manually and automatically by the computer code, the results show that both forms have the same precision, leading to almost identical values and allow to reproduce well the crystals of the studied materials. A comparative analysis of the crystallographic data from the literature and the results presented here show very small errors (in the order of 2-3% for most of the materials), which can be attributed exclusively to the various mathematical approaches applied in the calculations and, then, are not significantly relevant. The study for the electronic structure of the materials has proved very suitable, providing information on the possible adsorption sites for electrocatalytic reactions, where the predominance in the electronic structure of the material is formed almost exclusively of *d*-orbitals of the noble metals. And with that, were determined the *d*-band center parameters that allow the quantification of the relative electron density of the material in its efficiency as electrocatalytic material. The procedures were applied to both bulk

and some surfaces of the intermetallic phases. The results show that this methodology is very convenient, leading to an understanding of the characteristics in the atomic/molecular level that had not explained by experimental techniques. The information acquired from the development of this research will help in formulating a basis for explaining the way that the geometric and electronic properties of intermetallic phases influence the electrocatalytic property of the same when they are tested as anode in fuel cells.

Keywords: Intermetallic phase. Density functional theory. First principles calculations. Electronic structure.

Lista de Figuras

	<i>página</i>
Figura 1: Esquema de uma célula a combustível	2
Figura 2: Configurações de adsorção de monóxido de carbono sobre a platina: (A) linear e (B) em ponte	3
Figura 3: Representação de uma (A) cela primitiva e uma (B) superfície 3 x 3 pelo modelo das supercelas	18
Figura 4: Representação das celas unitárias dos materiais: (A) Au, (B) AuSn, (C) AuSb ₂ , (D) Pt, (E) PtSn e (F) PtSb ₂	30
Figura 5: Gráfico de Energia versus Volume, representando uma das formas de otimização da estrutura geométrica	32
Figura 6: Exemplo de determinação do centro de banda- <i>d</i>	35
Figura 7: Resultado da otimização estrutural manual. Fase intermetálica PtSn. Rede 4x4x4 de pontos- $\vec{k}$	39
Figura 8: Análise da energia total do sistema com a variação da rede de pontos- $\vec{k}$. Fase intermetálica PtSn. Energia de corte fixa em 30 Ry	40
Figura 9: Diagramas de DOS (projetados e total) para os metais nobres (A) Au e (B) Pt	46
Figura 10: Diagramas de DOS (projetados e total) para as fases intermetálicas ordenadas (A) AuSn e (B) PtSn	48
Figura 11: Diagramas de DOS (projetados e total) para as fases intermetálicas ordenadas (A) AuSb ₂ e (B) PtSb ₂	49

	<i>página</i>
Figura 12: DOS projetado sobre os orbitais <i>d</i> das fases intermetálicas ordenadas e dos metais nobres	50
Figura 13: Representação esquemática dos planos cristalográficos: (A) (100), (B) (110), (C) (111)	52
Figura 14: Mapas de densidade de carga para as fases intermetálicas (A) Au, (B) AuSn, (C) AuSb ₂ , (D) Pt, (E) PtSn e (F) PtSb ₂ . Plano (100)	53
Figura 15: Mapas de densidade de carga para as fases intermetálicas (A) Au, (B) AuSn, (C) AuSb ₂ , (D) Pt, (E) PtSn e (F) PtSb ₂ . Plano (110)	54
Figura 16: Mapas de densidade de carga para as fases intermetálicas (A) Au, (B) AuSn, (C) AuSb ₂ , (D) Pt, (E) PtSn e (F) PtSb ₂ . Plano (111)	55
Figura 17: Resultados da otimização estrutural manual. Fase intermetálica PtSn ₂ . Rede 4x4x4 de pontos- $\vec{k}$	57
Figura 18: Celas unitárias representativas dos materiais: (A) PtSn ₂ e (B) Pt ₃ Sn	60
Figura 19: Diagramas de DOS (projetados e total) para as fases intermetálicas ordenadas (A) PtSn ₂ e (B) Pt ₃ Sn	62
Figura 20: DOS projetado sobre os orbitais <i>d</i> das fases intermetálicas ordenadas e dos metais nobres	63
Figura 21: Relação entre centro de banda- <i>d</i> e atividade eletrocatalítica	65
Figura 22: Mapas de densidade de carga para as fases intermetálicas: (A) PtSn ₂ (100), (B) PtSn ₂ (110), (C) PtSn ₂ (111), (D) Pt ₃ Sn (100), (E) Pt ₃ Sn (110) e (F) Pt ₃ Sn (111)	66
Figura 23: Supercelas montadas para (A) ouro e (B) platina	67

	<i>página</i>
Figura 24: Supercelas para (A) AuSn e (B) PtSn, no plano (001)	68
Figura 25: Diagramas de DOS (projetados e total) para a superfície (001) dos metais nobres (A) Au e (B) Pt	70
Figura 26: Diagramas de DOS (projetados e total) para a superfície (001) das fases intermetálicas (A) AuSn e (B) PtSn	71
Figura 27: CO adsorvido sobre a superfície de Pt	77

Lista de Tabelas

	<i>página</i>
Tabela I: Dados cristalográficos das fases intermetálicas (WHITE et al., 2002)	29
Tabela II: Dados cristalográficos para as fases Pt-Sn (WHITE et al., 2002)	36
Tabela III: Parâmetros de rede e volumes calculados e (experimental)	42
Tabela IV: Distâncias interatômicas para as estruturas de equilíbrio teórico. (distâncias interatômicas experimentais)	43
Tabela V: Energias no nível de Fermi para os materiais estudados	44
Tabela VI: Centros de banda- <i>d</i>	51
Tabela VII: Parâmetros de rede e volumes calculados para as fases intermetálicas Pt-Sn. (dados experimentais)	58
Tabela VIII: Distâncias interatômicas para as estruturas de equilíbrio teórico. (distâncias interatômicas experimentais) – Fases Pt-Sn	59
Tabela IX: Energias de Fermi – Fases Pt-Sn	61
Tabela X: Centros de banda- <i>d</i> – Fases Pt-Sn	64
Tabela XI: Centros de banda- <i>d</i> das superfícies no plano (001)	72

Lista de Abreviaturas e Siglas

BLAS – Basic Linear Algebra Subprograms
DFT – Density Functional Theory
DOS – Density of States
CaC – Células a Combustível
FFTW – Fastest Fourier Transform in the West
GGA – Generalized Gradient Approximation
GCC – GNU Compiler Collection
GNU – GNU's Not Unix
GPL – General Public License
LAPACK – Linear Algebra PACKage
LCAO – Linear Combination of Atomic Orbitals
LDA – Local Density Approximation
nSCF – non Self Consistent Field
PW – Plane Waves
PWscf – Plane Wave self consistent field
SCF – Self Consistent Field

Sumário

	<i>página</i>
1 Introdução	1
1.1 Eletrocatalise	1
1.2 Fases intermetálicas ordenadas	5
1.3 Estudo teórico de sistema de muitas partículas	7
1.4 A teoria do funcional da densidade	9
1.4.1 Os teoremas de Hohenberg-Kohn	9
1.4.2 As equações de Kohn-Sham	11
1.4.3 Funcionais de troca e correlação eletrônica	14
1.4.4 Os pseudopotenciais	16
1.5 O modelo das supercelas para o estudo de superfícies	17
1.6 Aplicações de métodos <i>ab initio</i> no estudo de materiais eletrocatalíticos	18
2 Objetivo	22
3 Métodos computacionais	23
3.1 Implementação do sistema computacional	24
3.2 <i>Input</i> para realização dos cálculos	25
3.3 As fases intermetálicas	27
3.4 Propriedades geométricas do seio das fases intermetálicas ordenadas	28
3.5 Estrutura eletrônica do seio das fases intermetálicas ordenadas	33
3.6 As fases intermetálicas Pt-Sn	36
3.7 Estudo das superfícies	37
4 Resultados e discussão	38
4.1 Otimização estrutural da geometria para o seio das fases intermetálicas ordenadas	39

	<i>página</i>
4.2 Cálculos de estrutura eletrônica para o seio das fases intermetálicas ordenadas	44
4.3 Estudos da fases intermetálicas Pt-Sn	56
4.4 Superfícies	67
5 Conclusões	73
6 Perspectivas	76
7 Produção científica	78
Referências	80

Capítulo 1

Introdução

1.1 Eletrocatalise

As questões relacionadas aos problemas ambientais que diversas regiões vem experimentando alerta para a necessidade de medidas que visem a diminuição da emissão de poluentes e da degradação do meio ambiente. Dentre os diversos problemas ambientais está o uso indevido e demasiado dos recursos naturais esgotáveis para a produção de combustíveis, por exemplo, o petróleo, e também a má gestão dos recursos hídricos para gerar a energia elétrica, acarretando na destruição da fauna e flora nos locais onde as mega usinas hidrelétricas são construídas (ÂNGELO, 2002a; PINTO, 2007).

Visando a solução dos problemas causados pela implantação de usinas hidrelétricas tem sido proposto a utilização de dispositivos portáteis (micro-sistemas geradores de energia) que possam ser instalados em todas as regiões para suprir as necessidades de caráter exclusivamente local (ÂNGELO, 2002a; 2002b). Exemplos desses dispositivos têm-se os variados tipos de células a combustível, que são sistemas que convertem a energia gerada por uma reação química em energia elétrica, com baixa emissão, quando não nula, de poluentes, além de serem dispositivos portáteis, de operação silenciosa e poderem ser instalados em escolas, hospitais, bases militares e em localizações de difícil acesso, como as regiões de fronteira (VIELSTICH, 1970; KORDESCH e SIMADER, 1996). A Figura 1 apresenta um esquema de uma célula a combustível que utiliza o hidrogênio como

combustível, que pode ser explicada resumidamente como a oxidação do hidrogênio no ânodo liberando dois elétrons que percorrem um circuito externo liberando energia, vão para o cátodo, reduzem o oxigênio e depois disso os íons H^+ e O^{2-} formados se recombinaem gerando água, segundo as reações abaixo:

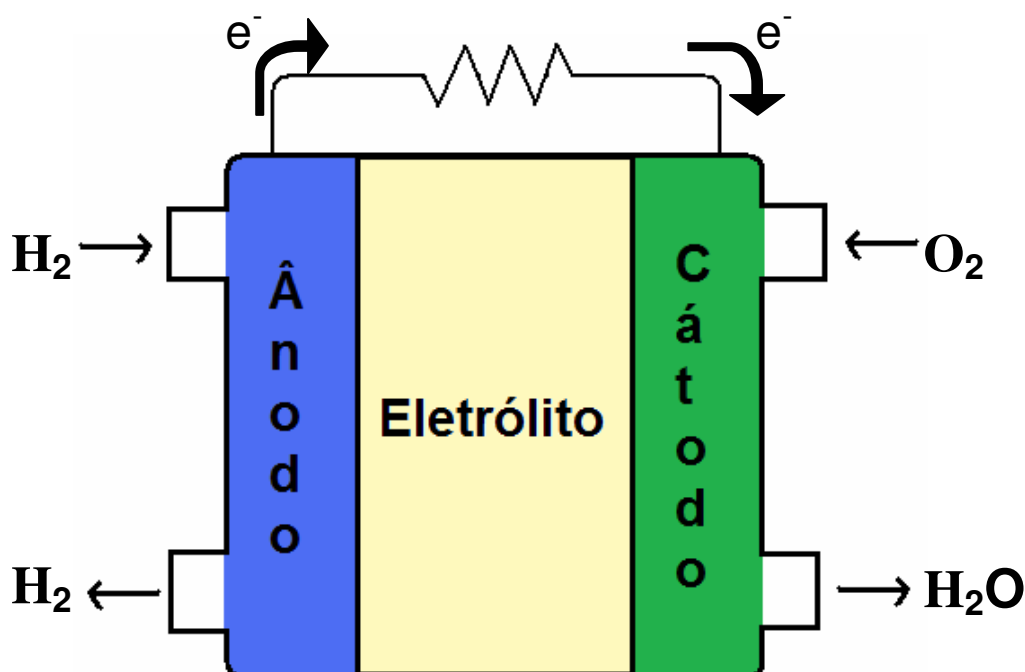


Figura 1: Esquema de uma célula a combustível.

O sonho da ampla implementação das células a combustível como dispositivos geradores de energia elétrica está limitado pelo desenvolvimento de eletrocatalisadores que sejam mais eficientes na conversão de energia e também que apresentem menor susceptibilidade ao bloqueio da sua superfície por intermediários e/ou produtos das reações envolvidas. A platina pura é um dos eletrocatalisadores mais estudados até o momento, contudo dois problemas principais impedem que este seja empregado amplamente em sistemas reais: o alto

custo do material e a fácil e irreversível passivação de sua superfície eletródica pelo monóxido de carbono, que leva a um decréscimo na eficiência do dispositivo (BEDEN, LÉGER e LAMY, 1992). O monóxido de carbono é um intermediário gerado pela oxidação incompleta de moléculas orgânicas e também é encontrado como impureza junto ao hidrogênio quando este é obtido por meio da reforma catalítica de combustíveis. A Figura 2 mostra uma ilustração das formas com que o monóxido de carbono pode se adsorver na superfície dos eletrodos, na configuração linear e em ponte, esta última sendo a mais estável e de difícil dessorção.

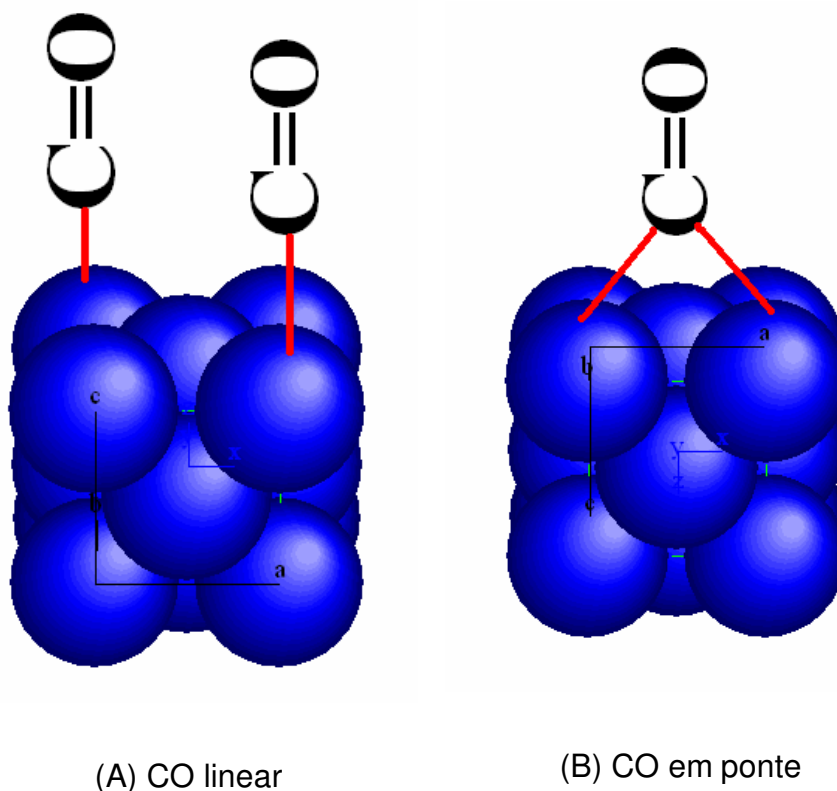


Figura 2: Configurações de adsorção de monóxido de carbono sobre a platina. (A) linear e (B) em ponte.

O grande esforço dos cientistas está na busca por novos materiais eletrocatalisadores que apresentem baixo custo (o que pode ser obtido pela utilização de outros elementos ou ligas) e melhor eficiência (pela modificação da estrutura eletrônica do material). Uma das metodologias apresentada para resolver

este problema foi a utilização de átomos adsorvidos sobre a superfície de platina, os ad-átomos (PLETCHER e SOLIS, 1982; CLAVILIER et al., 1989; CHANG, HO e WEAVER, 1992; HERRERO, CHRZANOWSKI e WIECKOWSKI, 1995; HERRERO et al., 1995; LEIVA et al., 1997; CLIMENT, HERRERO e FELIU, 1998; SMITH e ABRUÑA, 1999; SMITH, BEN-DOR e ABRUÑA, 1999). O que ocorre é que a densidade eletrônica da superfície é modificada (CLAVILIER et al., 1989; CHANG, HO e WEAVER, 1992; HERRERO et al., 1995; LEIVA et al., 1997; SMITH, BEN-DOR e ABRUÑA, 1999; SCHMIDT et al., 2000; SCHMIDT et al., 2001), facilitando os processos de dessorção das moléculas de monóxido de carbono, como também há a disponibilidade de espécies oxigenadas na superfície, favorecendo a posterior oxidação do intermediário não reativo (HAMM et al., 1998; SMITH e ABRUÑA, 1998; WITTSTOCK et al., 1998), ou ainda haveria a ocorrência de um efeito de “terceiro-corpo”, que diminuiria a possibilidade de adsorção do intermediário e/ou produto bloqueador numa configuração estável sobre a superfície eletródica (WITTSTOCK et al., 1998; SMITH e ABRUÑA, 1999). No entanto, a aplicação destes materiais não se faz tão conveniente para uso em sistemas reais, pois não há uma reprodutibilidade de suas propriedades por todo o material e apresentam uma acentuada instabilidade em suas características físico-químicas.

A eletrocatalise de reações de oxidação de moléculas combustíveis, em especial as orgânicas, sobre superfícies metálicas é governada principalmente por dois fatores: a disposição geométrica e a densidade eletrônica dos sítios de adsorção (ADAMSON e GAST, 1997). Assim, é essencial verificar na estrutura cristalográfica do material catalítico se a posição dos sítios ativos está a uma distância suficiente para evitar a adsorção estável de intermediários e/ou produtos, de tal modo, promovendo a subsequente dessorção de tais moléculas de maneira facilitada. O outro fator de influência no processo de adsorção é a densidade eletrônica superficial, a qual promove interações entre os sítios ativos do eletrocatalisador e os sítios de adsorção das moléculas em questão. A densidade eletrônica não pode promover uma interação muito fraca, dificultando a transferência eletrônica e a quebra das ligações nas moléculas, e também não tão forte, para que não ocorra o bloqueio da superfície por intermediários e produtos da reação durante a transferência eletrônica.

Uma importante tendência para transpor as limitações do desenvolvimento das células a combustível está relacionada com a obtenção, caracterização e

aprimoramento de fases intermetálicas ordenadas formadas por metais nobres juntamente com outros elementos metálicos, de modo a possibilitar uma maior viabilidade de aplicação em sistemas reais. Esta tendência apresenta estes materiais como promissores de alto desempenho nas reações envolvidas e com baixo custo de produção, quando comparados aos eletrocatalisadores feitos unicamente de platina.

1.2 Fases intermetálicas ordenadas

As fases intermetálicas ordenadas são definidas como compostos intermetálicos homogêneos formados por dois ou mais elementos metálicos que constituem um material de estequiometria simples dentro de determinadas faixas de composição bastante delimitadas que são previstas nos seus respectivos diagramas de fase (MOFFATT, 1976; MASSALSKI, 1990). Estas fases possuem uma estrutura cristalográfica geralmente distinta da estrutura encontrada nos metais originais que as compõem (SAUTHOFF, 1995; ALAVI, LOZVOI e FINNIS, 1999; PINTO e ÂNGELO, 2007; PINTO, 2007; PINTO et al., 2008). Pelas diferenças encontradas na cristalografia destes materiais o esperado é que a sua estrutura eletrônica também seja diferenciada, como consequência.

É importante salientar que as fases intermetálicas são consideradas como uma classe especial dentro daquilo que se convencionou chamar de ligas metálicas comuns. Tal classe de materiais exibe características físico-químicas bem definidas e possui uma acentuada estabilidade quando comparadas a outros materiais. Nas ligas metálicas comuns o que se tem é a formação de uma solução sólida simples que fornece um material contendo agregados dos elementos distribuídos de maneira heterogênea pelo corpo da amostra, o que pode favorecer a segregação de material para a solução, além de não garantir a reprodutibilidade das propriedades ao longo de todo o corpo da amostra.

Uma das vantagens que as fases intermetálicas apresentam é que suas propriedades superficiais são constantes por todo o corpo do material (tais como a configuração eletrônica e o arranjo estrutural dos sítios superficiais), e, além disso,

podem ser utilizadas como materiais estratégicos para o desenvolvimento e o estudo científico de catalisadores utilizados em processos heterogêneos, tal como na eletrocatalise de reações eletroquímicas de oxidação em células a combustível (CASADO-RIVERA et al., 2003; CASADO-RIVERA et al., 2004; ZHANG e XIA, 2006; INNOCENTE e ÂNGELO, 2006; PINTO e ÂNGELO, 2007; PINTO, 2007; INNOCENTE e ÂNGELO, 2008; PINTO et al., 2008). Pelo fato de suas propriedades serem constantes por todo o corpo do material, as suas características físico-químicas apresentam uma estabilidade primorosa, garantindo toda a sua reprodutibilidade (ASKELAND, 1994; SAUTHOFF, 1995; ALAVI, LOZOVOI e FINNIS, 1999; PINTO e ÂNGELO, 2007; PINTO, 2007; PINTO et al., 2008), mesmo que a superfície seja submetida ao polimento.

Desta forma, as fases intermetálicas ordenadas são consideradas como materiais muito promissores para que sejam utilizadas como ânodos em células a combustível. E para assegurar que suas propriedades sejam realmente distintas e melhores do que as de um catalisador comum (metais puros ou suas ligas), uma série de técnicas de caracterização é empregada para analisar tanto as propriedades estruturais (cristalografia, homogeneidade, rugosidade) quanto as propriedades eletrônicas (densidade eletrônica, energias de ligação) desses materiais.

A utilização de criteriosas técnicas experimentais para a caracterização física das fases intermetálicas ordenadas é descrita em: Pinto e Ângelo (2007), Pinto (2007), Pinto et al. (2008). No entanto, o uso exclusivo de técnicas experimentais não é completo para prever com certa precisão e, principalmente, quantitativamente alguns dos fenômenos que ocorrem a um nível atômico/molecular, e isso demanda que outras metodologias devam ser aplicadas no estudo mais aprofundado das propriedades das fases intermetálicas. Para esta finalidade, uma proposta que vem sendo discutida é o emprego de métodos teóricos de simulação computacional para complementar a lacuna deixada pelo uso apenas da caracterização experimental. As ferramentas para este tipo de estudo teórico se encontram dentro de uma linha já consagrada da Mecânica Quântica, sendo necessário traçar as estratégias para a aplicação eficaz desses métodos, que não é tão trivial, porém, uma série de aproximações e aprimoramentos vêm sendo elaborada ao longo dos anos justamente para auxiliar no estudo de materiais em estado sólido.

1.3 Estudo teórico de sistema de muitas partículas

O estudo de materiais sólidos requer uma descrição acurada de sistemas dinâmicos de muitas partículas (núcleos e elétrons) que sofrem interações entre si. Em sistemas cristalinos, como no caso das fases intermetálicas, torna-se importante conhecer a estrutura eletrônica desses materiais. A estrutura eletrônica, por sua vez confere uma série de propriedades importantes a estes materiais. Para este tipo de estudo, o conhecimento das estruturas cristalinas com menor energia (estado fundamental) é essencial.

Os sólidos são constituídos de um grande número de partículas e o tratamento matemático para calcular a estrutura eletrônica para sistemas deste tipo, a princípio, pode parecer impossível se for levar em consideração a resolução da equação de Schrödinger independente do tempo para o sistema no estado fundamental:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1.1)$$

O Hamiltoniano $\hat{H}$ para o sólido deve ser descrito da seguinte maneira:

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{nn} \quad (1.2)$$

Cada termo da equação acima significa: $\hat{T}_n$ a energia cinética dos núcleos; $\hat{T}_e$ a energia cinética dos elétrons; $\hat{V}_{ee}$ a energia potencial de interação (repulsão) elétron-elétron; $\hat{V}_{ne}$ a energia potencial de interação (atração) núcleo-elétron; $\hat{V}_{nn}$ a energia potencial de interação (repulsão) núcleo-núcleo.

A resolução da equação (1.1) para um sólido, através do Hamiltoniano (1.2), é tão complexa que é impraticável.

Dada a complexidade para o estudo da estrutura eletrônica dos sólidos torna-se preponderante o emprego de algumas aproximações que a viabilizem a resolução do Hamiltoniano (1.2). A primeira destas é a aproximação de Born-Oppenheimer

(BORN e OPPENHEIMER, 1927). Na aproximação de Born-Oppenheimer o que se faz é tratar separadamente a dinâmica do núcleo e a dinâmica dos elétrons. Assim, pelo fato da massa do núcleo ser muito maior que a massa dos elétrons, considera-se que os núcleos estão estáticos e os elétrons se movem a uma velocidade apreciável no campo destes núcleos fixos. Desta forma, o Hamiltoniano (1.2) passa a ter a seguinte forma:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} \quad (1.3)$$

conhecido como Hamiltonio eletrônico, onde o termo $\hat{T}_n$ tende a zero e $\hat{V}_{nn}$ se torna constante.

Ainda que a equação (1.3) seja mais simplificada a sua resolução permanece difícil. Para que esses sistemas sólidos possam ser tratados computacionalmente outras aproximações devem ser levadas em consideração. O método apresentado por Hartree e Fock (HF), detalhado em Szabo e Ostlund (1996), busca uma solução transformando a função de onda de muitas partículas em várias funções de onda de partículas únicas, empregando-se, para tal, cálculos de campo autoconsistente que minimizam a energia total do sistema ao determinar a “melhor” função de onda. No método HF leva-se em consideração o princípio de exclusão de Pauli, além de assumir a função de onda como sendo um determinante de Slater (SZABO e OSTLUND, 1996). Neste método é levada em conta a interação de troca entre os elétrons, uma vez que o potencial efetivo vai depender também dos *spins*-orbital. O método HF, no entanto, despreza a correlação eletrônica. Correções no método HF acarretam em altos custos computacionais e para driblar este empecilho a teoria do funcional da densidade (DFT) se configura como uma importante ferramenta e aparece como um dos métodos mais utilizados na atualidade.

1.4 A teoria do funcional da densidade

Outro método para o estudo de materiais foi proposto na década de 60, por Walter Kohn, a Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Em 1998 Walter Kohn dividiu o Prêmio Nobel de Química com John Anthony Pople por suas contribuições no desenvolvimento de métodos computacionais aplicados em química quântica (NOBEL PRIZE, 1998). A teoria DFT consiste em descrever os termos das equações (1.1) e (1.2) em termos da densidade eletrônica das partículas, ρ , que passam a ter o seguinte formato:

$$E(\rho) = \hat{T}_e(\rho) + \hat{U}_{ee}(\rho) + \hat{V}_{ne}(\rho) \quad (1.4)$$

$\hat{U}_{ee}$ é a energia de interação elétron-elétron.

A idéia inicial da descrição da energia total do sistema como função da densidade eletrônica foi elaborada, independentemente, por L.H. Thomas em 1927 e por E. Fermi, 1928. Contudo, a aproximação de Thomas-Fermi falha na descrição das camadas atômicas e ainda há a ausência da interação de correlação eletrônica.

Apenas em 1964, P. Hohenberg e W. Kohn publicaram dois teoremas que demonstram formalmente que a energia total do sistema é uma função da densidade eletrônica no estado fundamental (HOHENBERG e KOHN, 1964).

1.4.1 Os teoremas de Hohenberg-Kohn

A base fundamental para a teoria DFT foi estabelecida por Hohenberg e Kohn (HOHENBERG e KOHN, 1964) que propuseram os seguintes teoremas:

Teorema 1: *O potencial externo, v , que é sentido pelos elétrons é uma função exclusiva da densidade eletrônica, ρ .*

Teorema 2: *A energia no estado fundamental, $E(\rho^o)$, será mínima para densidade eletrônica, ρ , exata.*

Ambos os teoremas podem ser facilmente deduzidos, assim como descrito em Hohenberg e Kohn (1964). As deduções não serão apresentadas neste trabalho.

Resumidamente, para provar o teorema 1 assume-se uma função de onda, ψ , para o estado fundamental de um dado sistema, caracterizado por um Hamiltoniano, $\hat{H}$, e um potencial externo, v . Supondo a existência de um outro potencial externo, v' , tem-se então um Hamiltoniano, $\hat{H}'$, e uma função de onda, ψ' . Hipoteticamente esses dois potenciais diferentes possuem a mesma densidade eletrônica, ρ . E resolvendo a equação (1.3) para ambos os potenciais externos, encontra-se a seguinte expressão:

$$E + E' < E' + E \quad (1.5)$$

O resultado obtido apresenta uma contradição absurda e leva à conclusão de que para ser considerado a mesma densidade eletrônica para estados diferentes as funções de onda devem ser equivalentes, $\psi = \psi'$. Assim, o potencial externo é único para dada densidade eletrônica.

No caso do teorema 2, na equação (1.4) o termo $\hat{T}_e(\rho) + \hat{U}_{ee}(\rho)$ é chamado de funcional universal, ou funcional de Hohenberg-Kohn, F_{HK} , que é válido para qualquer sistema de muitas partículas, assim:

$$F_{HK} = \hat{T}_e(\rho) + \hat{U}_{ee}(\rho) \quad (1.6)$$

$$\hat{V}_{ne}(\rho) = \int \rho(r)v(r)d^3r \quad (1.7)$$

A equação (1.4) assume a seguinte forma:

$$E(\rho) = F_{HK} + \int \rho(r)v(r)d^3r \quad (1.8)$$

Como todo ρ determina uma função de onda, ψ , e todos esses ρ são determinados por um potencial externo único, v , a seguinte equação pode ser descrita:

$$E(\psi^o) < E(\psi) \quad (1.9)$$

Aplicando a equação (1.8) na equação (1.9) e resolvendo-a obtém-se:

$$E(\rho^o) < E(\rho) \quad (1.10)$$

Restrito ao vínculo

$$N(\rho) \equiv \int \rho(r) d^3r = N \quad (1.11)$$

A restrição é condicionada à aplicação sobre as N variáveis do sistema sendo constante. E isto mostra que a energia no estado fundamental, $E(\rho^o)$, sempre será mínima quando comparada à energia de um sistema que não seja o estado fundamental.

Embora os teoremas de Hohenberg-Kohn (HOHENBERG e KOHN, 1964) provem que a energia total de um sistema pode ser obtida como função da densidade eletrônica, ρ , eles não são capazes de estabelecer a forma exata com que ocorre essa dependência e como a energia é calculada. Para esta solução, Kohn e L.J. Sham (KOHN e SHAM, 1965) estabeleceram um método.

1.4.2 As equações de Kohn-Sham

O método estabelecido por Kohn e Sham (KOHN e SHAM, 1965), método KS, propõe uma estratégia para realização de cálculos de estrutura eletrônica de sistemas de muitas partículas pela resolução de $E(\rho)$ no estado em que os elétrons não sofrem interação entre si. As equações do método KS levam em consideração a

correlação eletrônica, além da interação de troca entre os elétrons. Assim, a equação (1.8) toma a seguinte forma:

$$E(\rho) = \int \rho(r)v(r)d^3r + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + G(\rho) \quad (1.12)$$

A expressão $\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + G(\rho)$ refere-se à interação Coulombiana clássica entre os elétrons. O termo $G(\rho)$ também é um funcional universal e pode ser escrito como segue:

$$G(\rho) \equiv T_o(\rho) + E_{xc}(\rho) \quad (1.13)$$

O termo $T_o(\rho)$ refere-se à energia cinética de um sistema de elétrons que não interagem e $E_{xc}(\rho)$ é o termo definido como o funcional de troca e correlação eletrônica para um sistema de elétrons que interagem, ambos os termos em função da densidade eletrônica, ρ .

$$E_{xc}(\rho) = \int \rho(r)\varepsilon_{xc}(\rho(r))d^3r \quad (1.14)$$

ε_{xc} é a energia de troca e correlação por elétron de um gás de elétrons homogêneos. A forma exata de $E_{xc}(\rho)$ não é conhecida. Reescrevendo a equação (1.12) obtém-se:

$$E(\rho) = \int \rho(r)v(r)d^3r + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + T_o(\rho) + \int \rho(r)\varepsilon_{xc}(\rho(r))d^3r \quad (1.15)$$

Ao estabelecer a condição de extremo $\delta(E(\rho) - \mu[\rho(r)d^3r - N]) = 0$ para a minimização de $E(\rho)$, que inclui a restrição imposta na equação (1.11) e os multiplicadores de Lagrange, μ , a equação (1.15) chega a seguinte forma:

$$\int \delta\rho(r) \left[\frac{\delta T_o}{\delta\rho} + v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r' + v_{xc}(\rho) - \mu \right] d^3r = 0 \quad (1.16)$$

onde $v_{xc}(\rho)$ é o potencial de troca e correlação, expresso por

$$v_{xc}(\rho) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho} \quad (1.17)$$

A partir de $T_o(\rho) = -\frac{1}{2} \sum_i \int \psi_i^* \nabla^2 \psi_i d^3r$, satisfazendo a restrição (1.11) e dada a densidade de carga auxiliar, $\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2$, a solução para a equação (1.16) pode ser obtida a partir da resolução de Schrödinger para uma partícula, onde tem-se:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + \left[v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r' + v_{xc}(\rho) \right] \right\} \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (1.18)$$

ou

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v^{KS}(\rho) \right\} \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (1.19)$$

O termo $v^{KS}(\rho)$ é o potencial efetivo de KS. A equação (1.19) pode ser reescrita como:

$$\hat{h}^{KS} \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (1.20)$$

A equação (1.20) é conhecida como equação de KS e $\hat{h}^{KS}$ será chamado de Hamiltoniano de KS. A resolução para a equação de KS é obtida de maneira parecida com a resolução para o método de HF, a partir de cálculos de campo auto-consistente, porém, com o uso da correlação eletrônica.

Como dito anteriormente, a forma exata do funcional de troca e correlação eletrônica, $E_{xc}(\rho)$, não é conhecida. Por este fato, para se obter $v^{KS}(\rho)$ é necessário utilizar algumas aproximações, que serão discutidas a seguir.

1.4.3 Funcionais de troca e correlação eletrônica

Os cálculos de estrutura eletrônica, como sugerido no método KS, envolvem a resolução de uma série de equações consideravelmente simples que permitem substituir uma função de onda de um sistema composto de muitas partículas correlacionadas por funções de onda de partículas que não interagem entre si. Contudo, o método KS possui uma complexidade para estabelecer com exatidão a forma do funcional de troca e correlação eletrônica. Desta forma, para a realização de cálculos de estrutura eletrônica, algumas aproximações são propostas na tentativa de se obter o funcional, $E_{xc}(\rho)$, que melhor atenda às necessidade do sistema a ser estudado.

Dentre as aproximações mais utilizadas para os funcionais de troca e correlação estão a aproximação de densidade local (LDA) e a aproximação generalizada de gradiente (GGA) ou de gradiente corrigido.

Na aproximação LDA (CEPERLY e ALDER, 1980; PERDEW e ZUNGER, 1981) supõe-se a energia de um sistema eletrônico como sendo a energia de troca e correlação por elétron em um gás de elétrons homogêneos, ϵ_{xc}^h , no ponto r , com a densidade, $\rho(r)$, iguais para ambos e variando ligeiramente nas proximidades deste ponto. Assim,

$$E_{xc}(\rho) = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^h(\rho(r)) d^3r \quad (1.21)$$

De modo análogo a (1.17) tem-se a seguinte equação para o potencial de troca e correlação eletrônica:

$$v_{xc}(\rho) = \frac{d\rho(r)\varepsilon_{xc}^h(\rho(r))}{d\rho(r)} \quad (1.22)$$

Desta forma, na aproximação LDA o termo de $E_{xc}(\rho)$ passa a ser escrito como segue:

$$E_{xc}(\rho) \cong E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) [\varepsilon_x(\rho(r)) + \varepsilon_c(\rho(r))] d^3r \quad (1.23)$$

A equação (1.23) separa o termo de troca, ε_x , do termo de correlação, ε_c . O termo ε_x pode ser facilmente obtido por um operador de troca de HF, como descrito em Vianna, Fazzio e Canuto (2004). Já o termo ε_c não pode ser estabelecido exatamente, mesmo que em sistemas totalmente homogêneos. Assim, para sistemas reais, que possuem uma densidade eletrônica intensamente não homogênea, não é possível utilizar a aproximação LDA para calcular a energia de troca e correlação eletrônica e, conseqüentemente, essa aproximação falha na reprodução das propriedades de materiais.

De modo a obter uma melhor descrição de sistemas reais faz-se o uso da aproximação GGA (PERDEW, BURKE e ERNZERHOF, 1996), em que $E_{xc}(\rho)$ pode ser expresso em função do gradiente da densidade eletrônica total, diferente do caso na aproximação LDA, que leva em conta apenas a densidade no ponto r . O termo de troca e correlação na aproximação GGA é escrito como (PERDEW, BURKE e ERNZERHOF, 1996):

$$E_{xc}^{GGA} = \int f[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r \quad (1.24)$$

A aproximação GGA leva em conta, além da densidade local no ponto r , o gradiente de densidade eletrônica, $\nabla\rho$, onde está sendo calculada a energia de troca e correlação $E_{xc}^{GGA}(\rho)$.

Muitos funcionais $E_{xc}^{GGA}(\rho)$ tem sido propostos, dentre os mais utilizados pode-se citar: Perdew-Burke-Erzenhof (PERDEW, BURKE e ERNZERHOF, 1996; 1997), Lee-Yang-Parr-Becke (LEE, YANG e PARR, 1988; BECKE, 1993), Perdew e

Wang (PERDEW e WANG, 1986), Perdew (PERDEW, 1986) e Becke (BECKE, 1988).

Além destes funcionais, existem outros funcionais chamados de híbridos, que proporcionam uma mistura do termo de troca utilizado no método HF no termo de troca utilizado na teoria DFT (CAPELLE, 2002).

Tendo escolhido um funcional de troca e correlação, é necessário que seja determinada, então, a forma de descrição das camadas eletrônicas dos átomos, que é feita através de funções de ondas. Tendo em vista aprimorar os cálculos de simulação, melhorando a performance e diminuindo o custo de processamento destes, uma forma bastante conveniente é o uso de pseudo potenciais para representar as funções de base.

Nota que, ao gerar os pseudo potenciais, o funcional de troca e correlação é empregado para esta finalidade e, por isso, em cálculos de primeiros princípios realizados para materiais compostos de dois ou mais elementos químicos, estes devem ter sido obrigatoriamente gerados com um mesmo funcional.

1.4.4 Os pseudo potenciais

Um problema que envolve cálculos baseados na teoria DFT aplicados sobre materiais cristalinos é que a descrição da estrutura eletrônica deve ser feita usando-se funções de ondas para os elétrons que sejam ortogonais às funções de onda do núcleo. Este problema pode ser resolvido pela expansão da função de onda em um número muito grande de ondas planas (PW), o que levará a uma boa descrição do material, contudo, isto ocasionaria em um aumento considerável do custo computacional. A solução, então, é aplicar um método que reduza o número de PW a serem utilizadas, sem que haja uma perda na precisão e exatidão dos cálculos (PAYNE et al., 1992).

Para reduzir o número de PW, um método muito utilizado é a aplicação de pseudo potenciais como funções de base nos cálculos de estrutura eletrônica, isto

faz com que os efeitos das camadas do caroço¹ sejam eliminados. Este método baseia-se no fato de que as propriedades físicas e químicas dos materiais são estabelecidas quase que exclusivamente pelos elétrons da camada de valência (PAYNE et al., 1992). Assim, a descrição das interações caroço-elétrons é feita através de pseudo potenciais que propõem uma superposição entre as ondas planas para as camadas externas e os estado eletrônicos do caroço, que reduz o número de PW a ser empregado e diminui o custo computacional. Uma energia cinética de corte é convenientemente utilizada para limitar a expansão de uma função de onda.

Existem diversos métodos para se obter os pseudo potenciais (MARTIN, 2004), dentre os mais utilizados estão o método de Kleinman-Bylander (KLEINMAN e BYLANDER, 1982) e o método de Vanderbilt (VANDERBILT, 1990), também conhecido por *ultrasoft* pseudo potenciais. Neste trabalho são utilizados os *ultrasoft* pseudo potenciais de Vanderbilt.

1.5 O modelo das supercelas para o estudo de superfícies

De modo a tornar ainda mais eficiente a simulação de superfícies de materiais e com o intuito de melhorar a precisão dos cálculos é conveniente utilizar o modelo de supercelas. Neste modelo a aproximação feita para obter uma superfície periódica é a replicação da cela unitária na direção pretendida para simular o plano cristalográfico desta superfície (MARTIN, 2004). De certa maneira pode-se dizer que neste modelo é feita a transformação de um sistema em 3D (cela unitária convencional) para um sistema em 2D (representando a superfície).

A Figura 3 apresenta uma cela primitiva para a platina e uma superfície obtida pelo modelo das supercelas, em que a cela primitiva é replicada 3 vezes em cada uma das direções x e y .

¹ O termo “caroço” diz respeito à junção do núcleo com as camadas de elétrons internos que não participam das ligações, por estarem em camadas com orbitais já completos.

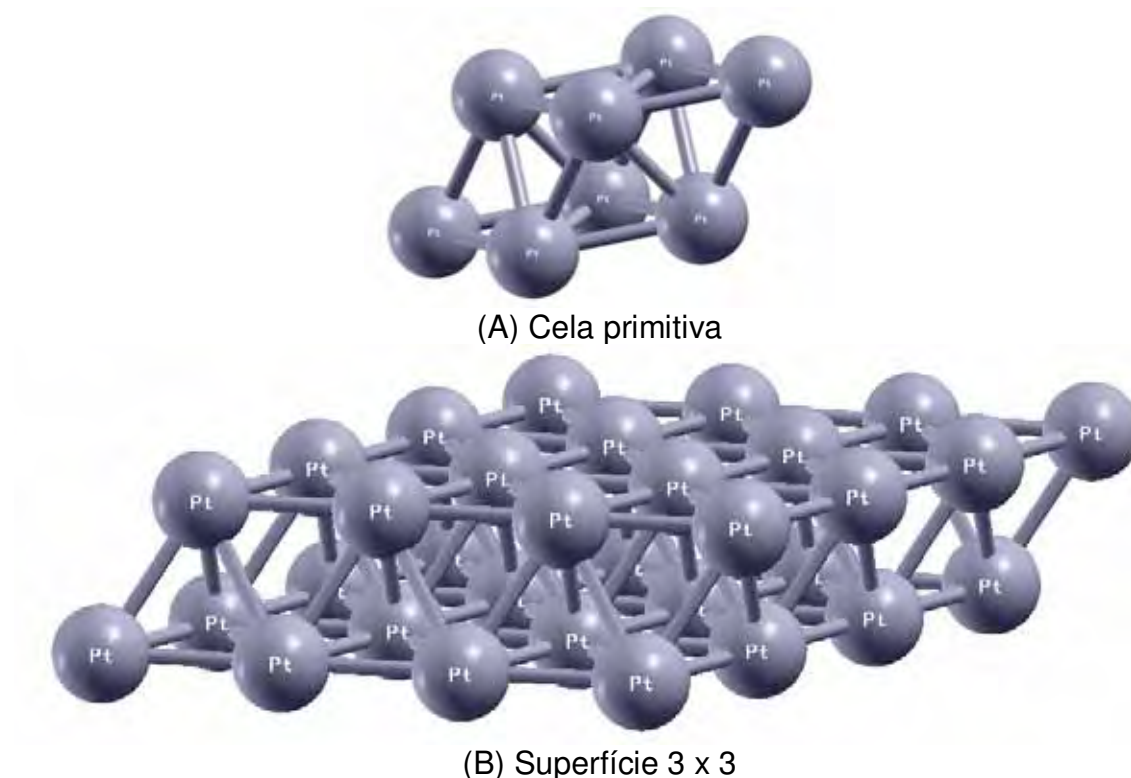


Figura 3: Representação de uma (A) cela primitiva e uma (B) superfície 3 x 3 pelo modelo das supercelas.

1.6 Aplicações de métodos *ab initio* no estudo de materiais eletrocatalíticos

Como apresentado nas seções anteriores, os métodos de primeiros princípios (*ab initio*) podem ser utilizados como uma importante ferramenta para se determinar de maneira bastante aprofundada as propriedades geométricas e de estrutura eletrônica de materiais, como as fases intermetálicas ordenadas em questão. Isto é possível através do emprego de uma gama de aproximações e artifícios matemáticos que permitem uma resolução aproximada da equação de Schrödinger. Estes métodos têm apresentado aplicações extremamente bem-sucedidas para a descrição das propriedades do seio e de superfícies de materiais.

Contudo, uma grande dificuldade encontrada no estudo de materiais, através da simulação computacional, é a de estabelecer uma metodologia que seja capaz de

descrever o sistema cristalino e suas propriedades o mais preciso e exato possível quando comparados os resultados teóricos com aqueles obtidos experimentalmente. Além disso, a resolução analítica para a equação de Schrödinger se torna impraticável quando são envolvidas muitas partículas, uma vez que não é possível determinar com a exatidão almejada todos os parâmetros necessários para incluir nos cálculos. Em certos casos, um outro fator limitante é o número atômico elevado dos elementos, em que são muitas as funções de onda geradas para que os cálculos sejam processados. Assim, uma série de aproximações foi sendo desenvolvida desde o advento da Mecânica Quântica tendo como intuito principal solucionar, mesmo que de maneira aproximada, a equação de Schrödinger para sistemas que apresentam um elevado número de partículas, tal como no caso das fases intermetálicas.

Os cálculos de energia total para o sistema como uma função da densidade eletrônica, realizados através da resolução das equações de Kohn-Sham, permitiram que grande parte das dificuldades encontradas em outros métodos *ab initio* desenvolvidos anteriormente a este fosse solucionada. Os cálculos de primeiros princípios, baseados na teoria DFT, têm se apresentado como um método bastante conveniente, preciso e eficiente para esta finalidade. A teoria DFT, embora não se tenha o conhecimento do funcional de troca e correlação eletrônica exato a ser utilizado, permite resolver cálculos com um custo computacional bastante reduzido, pois conta, além de outros, com pseudo-potenciais para descrever as interações caroço-elétron dos elementos com número atômico elevado.

Uma das grandes vantagens em se aplicar os métodos *ab initio* é que estes podem ser comumente aplicados no estudo de uma grande variedade de materiais, visto que estes não exigem a utilização e o preparo de um grande número de amostras, como no caso de estudos experimentais (GREELEY, NØRSKOV e MAVRIKAKIS, 2002). Outra vantagem importante é a facilidade que esses métodos permitem de se explorar as propriedades dos materiais em nível atômico/molecular, o que nem sempre é possível (muitas vezes limitado) de se conseguir através de técnicas experimentais de caracterização.

A metodologia proposta nesta pesquisa de Mestrado visa a utilização de cálculos de primeiros princípios como estratégia para o estudo das propriedades geométricas e, principalmente, da estrutura eletrônica das fases intermetálicas. Essa proposta permite que alguns dos problemas não solucionados por técnicas

experimentais sejam resolvidos por cálculos teóricos, complementando uma lacuna de informações importantes e não tão bem compreendidas até o momento. Assim, essas técnicas podem ser utilizadas em conjunto para se complementarem.

Dentro desta perspectiva, diversos trabalhos encontrados na literatura relatam a eficiência apresentada por estudos *ab initio* aplicados a materiais e algumas superfícies metálicas (CHAN, HOFFMANN e HO, 1992; FEIBELMAN, 1997; KOKALJ e CAUSÀ, 1999; KOKALJ et al., 1999; VALCÁRCEL et al., 2002; ALIKHANI e MINOT, 2003; DOLL, 2004; JI e LI, 2006), que leva a acreditar que o estudo desenvolvido neste trabalho certamente ajudará na elaboração de fundamentos para a formulação de novos materiais para aplicação em reações eletrocatalíticas. Alguns dos resultados obtidos nos trabalhos citados acima são apresentados a seguir.

A partir da utilização de métodos estendidos de Hückel foram realizados estudos de adsorção, dissociação e dessorção de oxigênio molecular sobre a superfície de platina, empregando-se algumas aproximações para simular a superfície e o estado excitado da molécula, os resultados obtidos sugerem que a forma mais estável de adsorção desta molécula aconteça na forma de ponte e, além, sugerem o caminho pelo qual o processo acontece (CHAN, HOFFMANN e HO, 1992). Estudos semelhantes, com oxigênio e hidrogênio sobre platina, foram feitos a partir da combinação linear de orbitais atômicos (LCAO), realizados por Feibelman (FEIBELMAN, 1997).

Minot e colaboradores (VALCÁRCEL et al., 2002; ALIKHANI e MINOT, 2003) estudaram, via teoria DFT-GGA, a estrutura do propeno adsorvido sobre a Pt e constataram que a dupla ligação do propeno fica paralela à superfície havendo uma adsorção da molécula em ponte, e demonstraram quais estados de transição são possíveis para que ocorra a ativação espontânea de H₂ por Pt, Ni e Pd.

Ji e Li (JI e LI, 2006) executaram cálculos baseados no formalismo DFT-GGA para entender a interação entre o CO e O em superfícies de Pt e PtMo(111), onde determinaram que a presença de um outro metal sobre a superfície altera a densidade eletrônica e faz com que a energia de adsorção do CO seja menor, o que facilita a sua posterior desorção.

Os estudos apresentados acima demonstram um interesse principal dos autores na determinação de energias de adsorção de moléculas sobre superfícies metálicas para saber a estabilidade das interações, a forma de interação, dentre outras coisas. Os resultados mostram que a utilização dos cálculos de primeiros

princípios em materiais metálicos podem ser aplicados com grande eficiência e precisão apreciável, e podem ser estendidos para o estudo de diversos outros materiais. No entanto, antes que cálculos para estipular as energias de adsorção de moléculas sobre as superfícies sejam realizados ou caminhos de reações sejam estabelecidos através da simulação computacional, é de fundamental importância que o material em si seja amplamente caracterizado, como proposto nesta pesquisa. A caracterização das fases intermetálicas por cálculos teóricos deve ser considerada como um passo inicial e primordial, para que num estudo posterior simulem a função eletrocatalítica do material, em que serão estudadas as etapas de adsorção e oxidação de moléculas (H_2 , CO etc), e, com isso, garantirá que o procedimento utilizado reproduz fielmente uma situação real desse eletrocatalisador.

O procedimento empregado na metodologia deste trabalho pode ser resumidamente descrito como: i) otimização da estrutura geométrica e ii) estudo da estrutura eletrônica das fases intermetálicas. A otimização garante a determinação das estruturas de equilíbrio teórico (*ground state*) através da minimização da energia total do sistema com relação à sua cela unitária. E na parte de estrutura eletrônica as análises são realizadas principalmente nos diagramas de Densidade de Estados (DOS) que traz informações de como é o comportamento dos materiais na região onde ocorrerão os processos de adsorção e transferência eletrônica. Esta metodologia foi elaborada de modo a reproduzir fielmente as propriedades reais dos materiais sempre atentando para dois fatos imprescindíveis: precisão nos resultados e custo de processamento reduzido.

Além de tudo que foi apresentado sobre os cálculos *ab initio*, a eficiência destes também se deve muito ao fato da alta tecnologia que se tem experimentado nas últimas décadas para a fabricação de processadores e outros acessórios para microcomputadores, como também à elaboração de programas de simulação computacional, que realizam os cálculos com um custo computacional bastante reduzido. Dessa forma, a metodologia proposta nesta pesquisa, para caracterização das fases intermetálicas ordenadas de ouro e platina utilizando a teoria DFT, deverá contribuir para que futuramente alguns dos fenômenos que ocorrem em processos eletrocatalíticos possam ser melhores compreendidos, uma vez que todas as propriedades dos materiais catalíticos podem ser estudadas de maneira bem mais aprofundada, em nível atômico/molecular e com precisão notável, comparado aos estudos experimentais.

Capítulo 2

Objetivo

Realizar um estudo aprofundado das propriedades geométricas e da estrutura eletrônica do seio e de algumas superfícies selecionadas das fases intermetálicas ordenadas Au-M e Pt-M ($M = \text{Sb}$ e Sn), através de métodos de primeiros princípios, via simulação computacional, utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Este estudo se configura como uma das etapas de caracterização das fases intermetálicas que foram anteriormente obtidas e caracterizadas fisicamente por criteriosas técnicas experimentais, e também como uma etapa importante que antecede o estudo teórico para simulação de reações superficiais de adsorção e oxidação de espécies.

Capítulo 3

Métodos computacionais

As simulações computacionais apresentadas neste trabalho foram realizadas utilizando-se cálculos de primeiros princípios aplicados sobre sistemas periódicos, baseados no formalismo DFT-GGA com o funcional PW91 (PERDEW e WANG, 1992; PERDEW et al., 1992) de troca e correlação eletrônica. Todos os cálculos foram realizados empregando-se o pacote computacional PWscf, que está disponível como parte da distribuição Quantum-ESPRESSO (GIANNOZZI et al, 2009).

O programa PWscf realiza cálculos *ab initio* de campo auto-consistente (SCF), cálculo de forças interatômicas para sistemas periódicos, de energias reticulares de um cristal, de dinâmica molecular e de relaxação estrutural (otimização), além de outros processos para pós-processamento dos resultados, que permitem a obtenção dos dados para gerar o diagramas de DOS total, DOS projetado sobre os orbitais atômicos, estrutura de bandas, mapas de densidade de carga, dentre outros.

Este pacote computacional faz o uso do método de expansão em ondas planas para descrever as funções de ondas dos sistemas e de *ultrasoft* pseudo potenciais de Vanderbilt (VANDERBILT, 1990) para descrever as interações caroço-elétron de cada elemento químico.

O programa XCrySDen (KOKALJ, 2003) também foi empregado no desenvolvimento deste trabalho. O XCrySDen é um programa de interface gráfica que permite a visualização de estruturas cristalinas e moleculares, e de alguns dos resultados gerados nos cálculos com o código PWscf, em especial os mapas de densidade de carga eletrônica.

3.1 Implementação do sistema computacional

Para que fosse possível a instalação do pacote computacional PWscf e do programa XCrySDen foi necessária a preparação de toda uma infra-estrutura computacional com condições específicas para atender as demandas destes *software*. As condições básicas mínimas para instalação dos *softwares* é que seja utilizado um sistema operacional baseado em Linux. Na documentação destes programas é previsto que os mesmos possam ser instalados em outros sistemas operacionais, porém não tão estável.

Neste trabalho foram empregados três computadores para a realização dos cálculos computacionais: um PC AMD® Sempron™ Processor 1150, 80 GB de HD e memória *ram* de 512 MB, um *notebook* Intel® Core™ Duo 1,86 GHz, 80 GB de HD e memória *ram* de 1 GB e um *notebook* Intel® Core™ 2 Duo 1,66 GHz, 160 GB de HD e memória *ram* de 2 GB. Em todos os computadores foi instalado o sistema operacional Fedora (FEDORA Project, core 8) (baseado em Linux).

Depois do sistema operacional foram instalados os compiladores e alguns outros algoritmos necessários. Os compiladores são programas utilizados para converter um código fonte em um código objeto, ou seja, uma seqüência de instruções que devem ser executadas pelo processador. O compilador utilizado neste trabalho foi o GCC (GCC, the GNU Compiler Collection, versão 4.3), uma coleção de compiladores GNU, que permite compilar programas escritos nas diversas linguagens de programação: C++, Fortran, Ada, Java e Objective-C, entre outras. Os algoritmos são de extrema importância para que haja o bom funcionamento destes programas e apresentam uma seqüência finita de instruções que permite que determinada “tarefa” seja completada. Os principais algoritmos utilizados são: FFTW (FFTW, versão 3.2), BLAS (BLAS, níveis 1, 2 e 3) e LAPACK (LAPACK, versão 3.2).

O pacote computacional PWscf foi então instalado para a realização dos cálculos teóricos. O PWscf é um código livre escrito em linguagem Fortran, disponível gratuitamente na *Internet*, que realiza cálculos de estrutura eletrônica através da teoria DFT. A instalação consiste em alguns comandos simples em Linux que configura automaticamente, mostrando os caminhos para as dependências, e compila o programa:

```
> ./configure
```

comando responsável por determinar qual o sistema operacional que será utilizado para alocação do programa e localizar todas as dependências necessárias e testá-las. E depois:

```
> make all
```

que instala o programa seguindo as orientações estabelecidas pela configuração realizada anterior. Cada ferramenta pode ser instalada separadamente substituindo a palavra “*all*” pelo nome da ferramenta a ser instalada (por exemplo, *pw*, *pp*, *md*, *cp* etc).

Depois de instalado, o código PWscf foi testado a partir de uma série de exemplos que vêm inclusos como parte do pacote computacional. O teste ainda permite que os resultados obtidos sejam comparados e, desta forma, pode-se prever se as ferramentas estão funcionando corretamente e também se os algoritmos anteriormente instalados não estão corrompidos.

3.2 *Input* para realização dos cálculos

O programa computacional PWscf possui um formato específico para criar os arquivos de entrada (*input*) para realização dos cálculos de primeiros princípios. O formato dos arquivos para cada tipo de cálculo (SCF, nSCF, vc-relax etc) é bastante similar, diferenciando apenas em algumas seções características. Abaixo está descrito e detalhado um exemplo de um arquivo de entrada de um cálculo de otimização da geometria pela relaxação e variação da cela unitária realizado para a fase intermetálica PtSn.

```

PtSn
&CONTROL
    calculation = 'vc-relax',
    restart_mode = 'from_scratch',
    outdir = '/home/leandro/tmp/',
    pseudo_dir = '/home/leandro/espresso-4.0.4/pseudo/',
    prefix = 'PtSn',
    tstress = .true.,
    prnfor = .true.,
/
&SYSTEM
    ibrav = 4, celldm(1) = 7.763, celldm(3) = 1.327,
    nat = 4, ntyp = 2,
    ecutwfc = 30.0, ecutrho = 300.0,
    occupations = 'smearing',
    degauss = 0.0125,
    smearing = 'marzari-vanderbilt',
/
&ELECTRONS
    conv_thr = 1.0d-8,
    mixing_beta = 0.7,
    diagonalization = 'cg',
/
&IONS
    ion_dynamics = 'bfgs',
    pot_extrapolation = 'second_order',
    wfc_extrapolation = 'second_order',
/
&CELL
    cell_dynamics = 'bfgs',
    cell_dofree = 'xyz',
/
ATOMIC_SPECIES
    Pt 195.09000 Pt.pw91.van.UPF
    Sn 118.69000 Sn.pw91.van.UPF
ATOMIC_POSITIONS {crystal}
    Pt 0.000000000 0.000000000 0.000000000
    Sn 0.333333000 0.666667000 0.250000000
    Sn 0.666667000 0.333333000 0.750000000
    Pt 0.000000000 0.000000000 0.500000000
K_POINTS {automatic}
    4 4 4 0 0 0

```

Na seção *&CONTROL* encontra-se as informações do tipo de cálculo a ser realizado e dos diretórios onde o programa faz a busca pelos pseudo potenciais e do local onde deve salvar os arquivos de saída. A seção *&SYSTEM* traz todos os parâmetros cristalográficos do material (grupo espacial e parâmetros de rede) e as energias cinéticas de corte para a densidade de carga e para as funções de onda. A seção *&ELECTRONS* refere-se à precisão exigida para a convergência dos valores de energia para o cálculo realizado, são os critérios de convergência. As seções *&IONS* e *&CELL* são específicas para este cálculo de otimização e são referentes ao algoritmo empregado e à forma da dinâmica da cela na otimização, respectivamente.

Nas seções *ATOMICS_SPECIES* e *ATOMICS_POSITIONS* são apresentadas as informações dos átomos, nomes dos arquivos dos pseudo potenciais e as posições atômicas de cada elemento na célula unitária. No final do arquivo de entrada aparece a seção *K_POINTS* que descreve a rede de pontos- $\vec{k}$ de integração da zona de Brillouin, a palavra *automatic* permite que a rede de pontos- $\vec{k}$ seja determinada em uma região de alta simetria, sem que os valores sejam estabelecidos manualmente, evitando erros. Cada seção é encerrada quando o programa encontra uma barra “/”. O valor 1 Ry corresponde a 13,6057 eV.

Como padrão, estabelecido neste estudo, em todos os cálculos realizados, o valor da energia cinética de corte para a densidade de carga é de dez vezes maior que para as funções de onda, e as configurações gerais para as interações caroço-elétron foram descritas a partir de *ultrasoft* pseudo potenciais de Vanderbilt para Au, Pt, Sn e Sb. Estes pseudo potenciais estão disponibilizados na página de *Internet* do Quantum-ESPRESSO (Quantum-ESPRESSO, Pseudopotentials table). Os pseudo potenciais utilizados neste trabalho foram gerados a partir das camadas dos elétrons mais externos de cada elemento: 5d 6s 6p para Au e Pt e 4d 5s 5p para Sn e Sb. A distribuição Quantum-ESPRESSO possui uma ferramenta para gerar os pseudo potenciais, em que estes podem ser obtidos utilizando mais camadas eletrônicas internas, dependendo do interesse do estudo.

3.3 As fases intermetálicas

Neste trabalho, a metodologia descrita nas seções que seguem foi aplicada no estudo teórico das propriedades geométricas e eletrônicas das fases intermetálicas ordenadas AuSn, AuSb₂, PtSn e PtSb₂, além de um comparativo realizado para determinar a influência da composição da Platina na estrutura eletrônica do material, utilizando as fases intermetálicas PtSn₂, PtSn e Pt₃Sn.

As fases intermetálicas de platina já vêm sendo estudadas por técnicas experimentais no Grupo de Eletrocatalise e Reações Superficiais há algum tempo e por este motivo e, principalmente, pelos bons resultados obtidos, tanto na

caracterização quanto na avaliação eletroquímica em meio ácido, é que estes materiais foram selecionados para fazer parte deste estudo teórico.

Para as fases intermetálicas de ouro, estas se encontram em fase de caracterização física e avaliação eletroquímica no momento, em nosso Grupo. Sabe-se que o ouro e os materiais a base de ouro são muito bons eletrocatalisadores para reações que ocorrem em meio básico, o que justifica o interesse de se realizar também para tais materiais o estudo com cálculos de primeiros princípios, a fim de obter mais resultados para suportar uma base teórica que venha a colaborar na compreensão dos processos eletrocatalíticos, principalmente, para o entendimento das etapas de adsorção e a oxidação de hidrogênio e monóxido de carbono.

Ainda, somado a isso, ouro e platina são “vizinhos” na Tabela Periódica dos Elementos, o que permite uma correlação entre as propriedades características das fases intermetálicas ordenadas obtidas por ambos os metais nobres. Os cálculos que são apresentados a seguir sempre fazem uma comparação às propriedades geométricas e de estrutura eletrônica dos metais nobres puros, isto permitirá prever se a formação de uma fase intermetálica propicia uma efetiva modificação de parâmetros importantes que podem ser correlacionados numa etapa posterior com o papel eletrocatalítico do material e também a forma como ocorre essa modificação.

3.4 Propriedades geométricas do seio das fases intermetálicas ordenadas

Os compostos intermetálicos geralmente exibem propriedades estruturais e distintas das estruturas originais dos elementos metálicos que os compõem. Para as fases intermetálicas estudadas tem-se que as propriedades estruturais dos materiais em proporção 1:1 são totalmente distintas daquelas encontradas em seus elementos de origem, inclusive com alteração do grupo espacial. Já para aquelas fases que são compostas por elementos em maior proporção do que o outro a estrutura predominante é a do elemento com maior porcentagem na composição.

Os metais Au, Pt, Sb e Sn são elementos com estrutura cristalina do tipo cúbica. A estrutura cristalina para as fases intermetálicas AuSn e PtSn é do tipo hexagonal (grupo espacial $P6_3/mmc$). Para $AuSb_2$ e $PtSb_2$ a estrutura cristalina é cúbica (grupo espacial $Pa\bar{3}$). Estas informações foram retiradas de experimentos realizados com a técnica de Difração de Raios-X e também podem ser encontradas na base de dados do CRYSTMET (WHITE et al., 2002). A Tabela I reúne os dados cristalográficos para Au, Pt e as fases intermetálicas ordenadas.

Tabela I: Dados cristalográficos das fases intermetálicas (WHITE et al., 2002).

Material	Sistema	Grupo Espacial
Au	Cúbico	$Fm\bar{3}m$ (225)
AuSn	Hexagonal	$P6_3/mmc$ (194)
AuSb₂	Cúbico	$Pa\bar{3}$ (205)
Pt	Cúbico	$Fm\bar{3}m$ (225)
PtSn	Hexagonal	$P6_3/mmc$ (194)
PtSb₂	Cúbico	$Pa\bar{3}$ (205)

Na Figura 4 são apresentadas, de forma representativa, as estruturas cristalinas das celas unitárias para os materiais estudados: Au, AuSn, $AuSb_2$, Pt, PtSn e $PtSb_2$. O programa XCrySDen foi utilizado como interface gráfica para visualização e obtenção das celas unitárias mostradas na Figura 4.

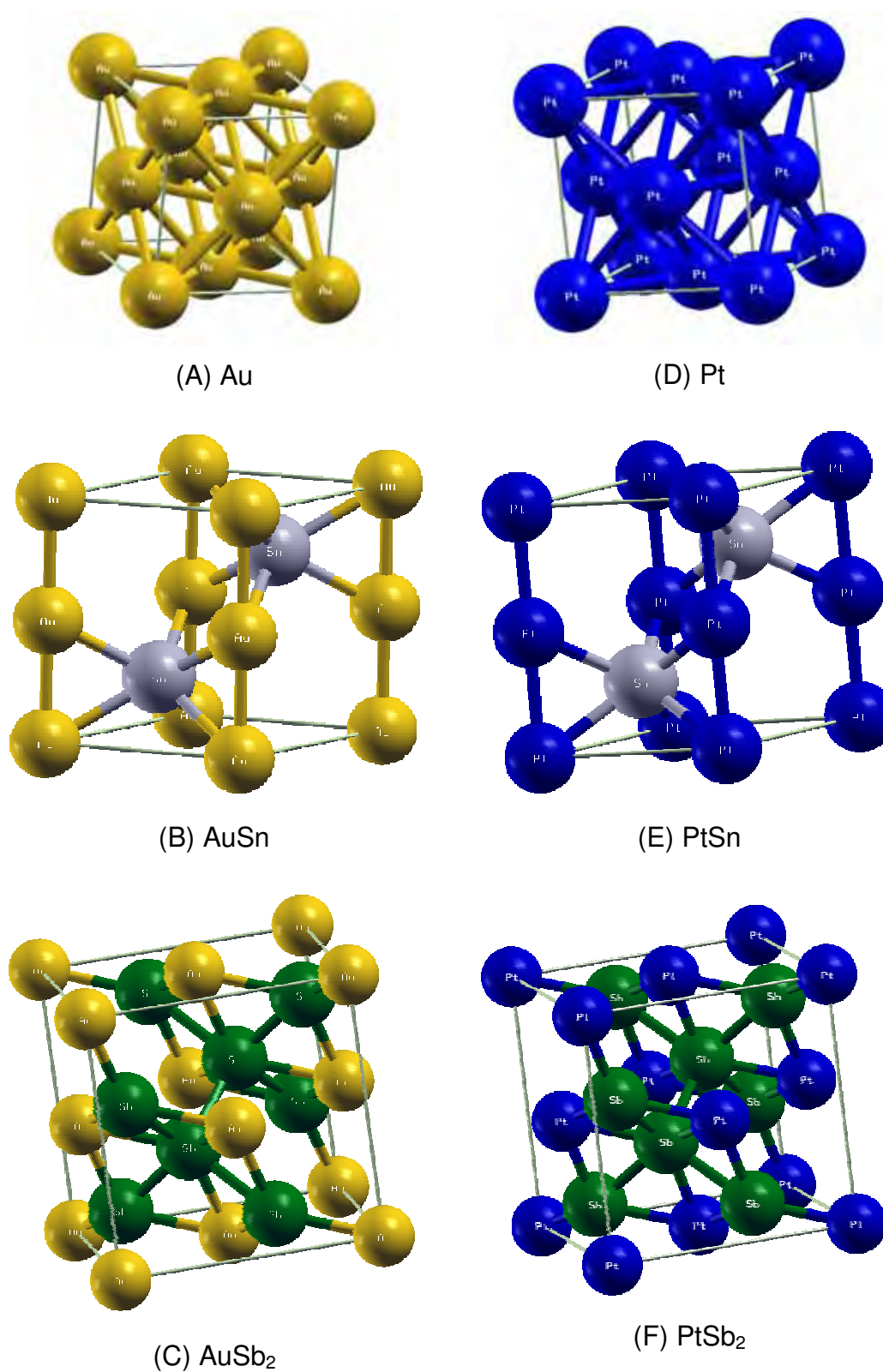


Figura 4: Representação das células unitárias dos materiais: (A) Au, (B) AuSn, (C) AuSb₂, (D) Pt, (E) PtSn e (F) PtSb₂.

Um processo de otimização da geometria do ouro, da platina e das fases intermetálicas AuSn, AuSb₂, PtSn e PtSb₂ foi realizado a fim de se minimizar a energia total do sistema com relação à sua cela unitária. Este é um processo muito importante em todos os estudos teóricos, uma vez que permite a determinação das estruturas de equilíbrio teórico (*ground state*), sendo o passo inicial para os demais cálculos.

A otimização da geometria é realizada por meio de sucessivos cálculos de campo auto-consistente, que tendem a convergir quando uma energia mínima é encontrada, obedecendo o critério de convergência estabelecido no arquivo de entrada. Nestes cálculos foi utilizada uma precisão de 10^{-8} Ry para a convergência. Os novos parâmetros são substituídos em um novo *input* e, assim, reiniciam-se os cálculos, sendo este procedimento repetido até que não haja mais variação da energia total do sistema.

Neste trabalho a otimização das estruturas foi realizada de duas formas para garantir que a metodologia aplicada estaria fornecendo dados confiáveis que atendessem a finalidade de encontrar as estruturas de equilíbrio teórico.

A primeira forma de otimização foi realizada variando-se manualmente, em cada arquivo de entrada dos cálculos SCF, os valores dos parâmetros de rede das estruturas em valores próximos dos parâmetros experimentais. O que se obtém neste procedimento é um gráfico de Energia versus Volume, como representado na Figura 5. Para estruturas cristalinas do tipo cúbica é mais conveniente fazer um gráfico Energia versus Parâmetro de rede “*a*”. A energia referida nesta seção é a energia total do sistema, a qual inclui a contribuição do termo de troca e correlação eletrônica, do termo de Hartree, Ewald etc.

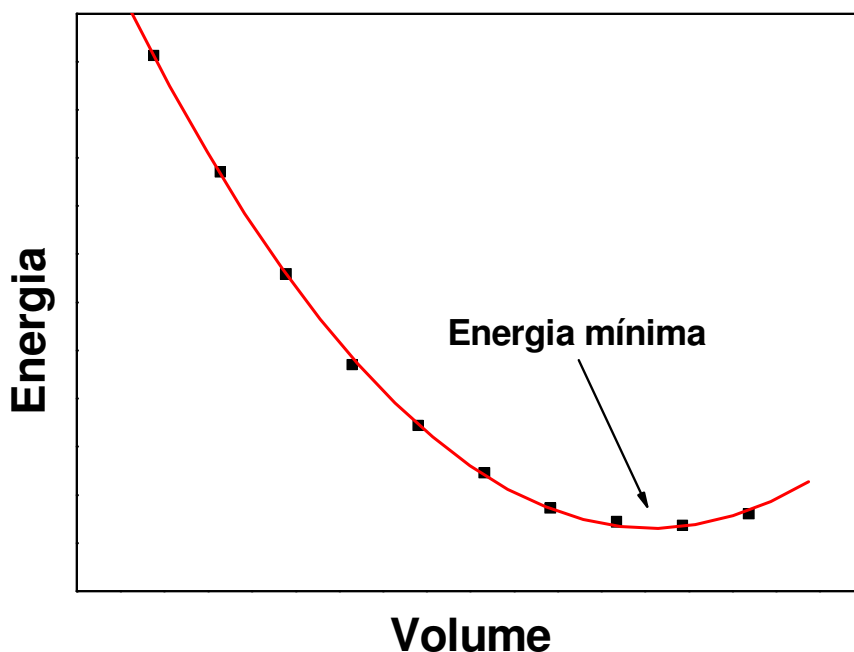


Figura 5: Gráfico de Energia versus Volume, representando uma das formas de otimização da estrutura geométrica.

Nesta primeira forma de otimização, para todos os valores de parâmetro de rede utilizados nos cálculos, foi feita uma variação nas energias de corte para as funções de onda, como também nas redes de pontos- $\vec{k}$ gerados a partir do esquema de Monkhorst-Pack (MONKHORST e PACK, 1976), os quais descrevem a integração da zona de Brillouin. Com esses resultados é possível determinar o conjunto, energia de corte e redes de pontos- $\vec{k}$, que melhor descrevem os materiais estudados e que posteriormente serão utilizados na realização dos próximos cálculos de estrutura eletrônica. O melhor conjunto escolhido é aquele que apresenta menor energia total do sistema.

A segunda forma de otimização geométrica das fases intermetálicas é realizada automaticamente pelo programa, com um arquivo de entrada semelhante ao apresentado na seção anterior. Neste caso o próprio programa faz as interações SCF até a convergência e substitui os novos parâmetros de rede até que não haja mais a variação da energia. Foi empregado para esta otimização o algoritmo BFGS (Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno). Para esta forma de otimização foram

utilizados os mesmos conjuntos de informações (energia de corte e rede de pontos- $\vec{k}$) escolhidos como mais adequados na otimização manual.

Em todos os cálculos de otimização foi empregado um *smearing* do tipo marzari-vanderbilt (MARZARI et al., 1999). Este parâmetro descreve o tipo de ocupação dos estados de Kohn-Sham, sendo este tipo um dos mais apropriados para descrever sistemas metálicos.

3.5 Estrutura eletrônica do seio das fases intermetálicas ordenadas

Uma análise comparativa da estrutura eletrônica do ouro, da platina e das fases intermetálicas AuSn, AuSb₂, PtSn e PtSb₂ foi realizada com base nos diagramas de densidade de estados (DOS), total e projetados sobre os orbitais atômicos, e nos mapas de densidade de carga. A principal finalidade destas análises é o conhecimento da estrutura eletrônica (sítios ativos e possíveis orbitais de maior influência nos processos de adsorção) desses materiais, que são considerados promissores para a eletrocatalise.

Após a otimização da geometria das fases intermetálicas ordenadas, os parâmetros de rede de equilíbrio teórico foram utilizados para que novos cálculos SCF fossem realizados para o estudo da estrutura eletrônica. Depois desta etapa procedeu-se um cálculo nSCF, para se ter um custo computacional pequeno.

Para os cálculos de DOS o programa precisa fazer uma integração dos pontos- $\vec{k}$ na zona de Brillouin, assim, é necessário uma rede de pontos- $\vec{k}$ bastante refinada e um grande número de bandas, o que é desnecessário nos cálculos SCF simples. Deste modo, realiza-se inicialmente o cálculo SCF com uma rede razoavelmente refinada e um número mínimo de bandas, e depois um cálculo nSCF com uma rede de pontos- $\vec{k}$ mais refinada e um número bem maior de bandas. O pacote computacional utiliza as informações do arquivo de saída do cálculo SCF para realização do cálculo nSCF, e neste último passo há apenas uma interpolação das bandas para o cálculo de DOS, o que diminui o custo computacional. A partir

dos dados gerados neste procedimento é possível realizar os cálculos para se obter os gráficos de DOS.

A avaliação da estrutura eletrônica é feita a partir da DOS total das fases intermetálicas e da DOS projetada sobre os orbitais atômicos de cada elemento. O grande interesse neste estudo é na projeção sobre os orbitais *d* para o Au e a Pt e sobre o orbital *p* para o Sn e o Sb, na região próxima ao nível de Fermi. Na proximidade do nível de Fermi é a região que fornece as principais informações das propriedades eletrônicas dos materiais. É nessa região que ocorrerão os processos de adsorção de moléculas e onde estas sofrerão a transferência eletrônica, sendo uma região energeticamente mais favorecida em elétrons para as reações. Na DOS total há uma contribuição de todos os orbitais (*s*, *p* e *d*) dos elementos das fases intermetálicas.

Em todos os diagramas de DOS é feita uma normalização no eixo da energia, em que se faz o deslocamento da energia de Fermi da fase intermetálica para coincidir com zero do eixo ($E - E_F$). Desta forma é possível fazer a comparação entre diferentes materiais.

Um outro conceito de importância no estudo da estrutura eletrônica de materiais é o centro de bandas-*d*. Este parâmetro é determinado na projeção da DOS sobre os orbitais *d* dos elementos e permite uma estimativa das características dos materiais em adsorver moléculas sobre suas superfícies. A determinação do centro de bandas-*d* é feita com relação à energia do nível de Fermi, como demonstrado na Figura 6.

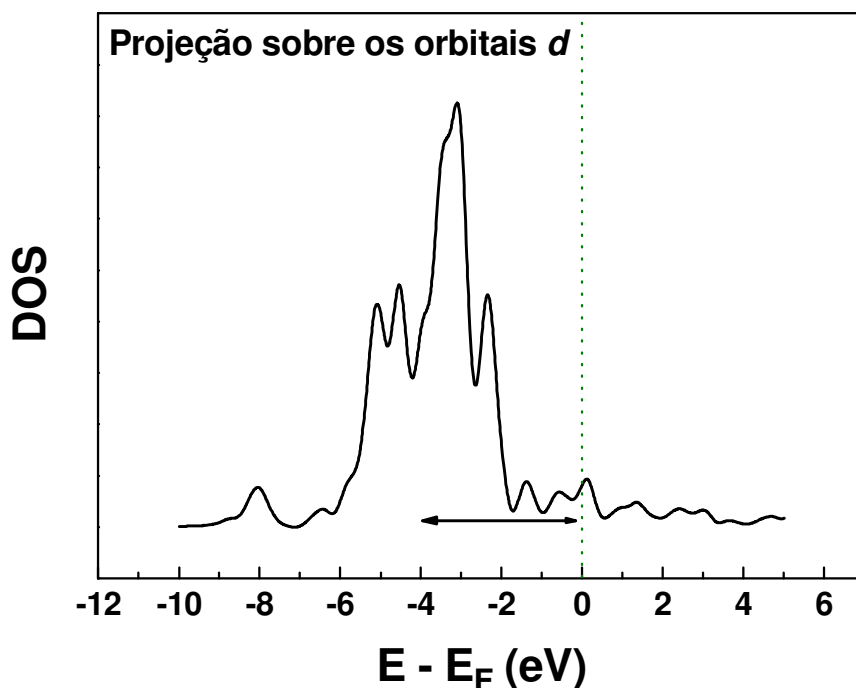


Figura 6: Exemplo de determinação do centro de banda-*d*.

Os mapas de densidade de carga são uma representação gráfica qualitativa da densidade eletrônica dos materiais gerada sobre um determinado plano. A escolha dos planos para gerar esses mapas foi baseada no estudo feito por Pinto e Ângelo (2007), em que foram determinados pela técnica de Difração de Raios-X os planos cristalográficos preferenciais de crescimento dos cristais das fases intermetálicas ordenadas de platina. Desta forma, após um cálculo SCF escreve-se um arquivo de entrada determinando o plano escolhido e o tamanho do mesmo. Como resultado, o mapa de densidade de carga é visualizado no programa XCrySDen, que oferece diversos tipos de formas de visualização dos mapas.

Nos cálculos de estrutura eletrônica foi utilizada uma precisão de 10^{-8} Ry para a convergência, uma energia cinética de corte para as funções de onda de 30 Ry e foi empregado um *smearing* do tipo marzari-vanderbilt (MARZARI et al., 1999) para determinar a ocupação dos estados de Kohn-Sham.

3.6 As fases intermetálicas Pt-Sn

A partir dos resultados das análises a que se refere a seção anterior decidiu-se por realizar um estudo complementar sobre as fases intermetálicas Pt-Sn (PtSn_2 , PtSn e Pt_3Sn) para avaliar a influência da composição de platina na estrutura eletrônica desses materiais. Os dados cristalográficos destes materiais estão na Tabela II.

Tabela II: Dados cristalográficos para as fases Pt-Sn (WHITE et al., 2002).

Material	Sistema	Grupo Espacial
PtSn_2	Cúbico	$\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ (225)
PtSn	Hexagonal	$\text{P6}_3/\text{mmc}$ (194)
Pt_3Sn	Cúbico	$\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ (221)
Pt	Cúbico	$\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ (225)

Foram realizados os cálculos de otimização da geometria das fases intermetálicas PtSn_2 , PtSn e Pt_3Sn e posteriormente os cálculos de DOS, seguindo o mesmo procedimento anterior. As configurações dos arquivos de entrada para os cálculos utilizadas neste estudo foram as mesmas daquelas utilizadas nas seções prévias. A avaliação da estrutura eletrônica é feita em relação ao centro de bandas- d (obtido da projeção da DOS sobre os orbitais d da platina) de cada fase intermetálica e é comparada aos resultados de um estudo realizado recentemente por Pinto et al., 2009.

3.7 Estudo das superfícies

Para o melhor entendimento dos processos eletrocatalíticos, além do conhecimento das propriedades do seio dos materiais, é indispensável também uma caracterização das propriedades geométricas e da estrutura eletrônica de algumas das superfícies de interesse das fases intermetálicas. A seleção das superfícies é baseada no mesmo estudo utilizado para gerar os mapas de densidade de carga (PINTO e ÂNGELO, 2007).

De forma análoga ao estudo que foi realizado para o seio das fases intermetálicas ordenadas a mesma metodologia é aplicada no estudo das superfícies destes materiais. Inicialmente faz-se a otimização da estrutura geométrica (para determinar a estrutura de equilíbrio teórico) e depois se realizam os cálculos de primeiros princípios (SCF e nSCF) para o cálculo da DOS, da determinação do centro de bandas- d e para gerar os mapas de densidade de carga.

A grande diferença neste estudo reside no fato do formato do sistema cristalino empregado. Para a simulação computacional das superfícies é utilizado o modelo das supercelas, Seção 1.5, mantendo as mesmas distâncias interatômicas como utilizadas no caso do seio. Diferentemente do que ocorre nos cálculos realizados para o seio dos materiais, no estudo das superfícies utiliza-se uma replicação da cela primitiva em duas dimensões formando uma camada, que deve ter a configuração do plano cristalográfico de interesse.

O mais conveniente é que nos cálculos neste caso sejam utilizadas mais de uma camada das fases intermetálicas e que estas camadas estejam separadas entre si por uma camada de vácuo distante o suficiente para garantir a quebra da periodicidade do material e a manutenção das características superficiais. Este tipo de aproximação é muito apropriado, uma vez que melhor reproduz um sistema periódico real, diferindo do modelo de *cluster* (agregado atômico), o qual faz uma reprodução de um sistema estendido apenas por uma parte finita deste.

Capítulo 4

Resultados e discussão

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos pelo desenvolvimento deste estudo. Os resultados a serem apresentados mostrarão a metodologia aplicada na caracterização das fases intermetálicas ordenadas Au-M e Pt-M (M = Sb e Sn) através dos cálculos de primeiros princípios baseados na teoria DFT.

Como descrito em detalhe no Capítulo 3, a metodologia trata de cálculos de otimização da estrutura geométrica para o seio das fases intermetálicas e de cálculos de estrutura eletrônica para estes materiais. Também serão apresentados os resultados de uma análise comparativa das fases intermetálicas Pt-Sn, em diferentes composições atômicas de Platina. Por fim, será mostrado o estudo de algumas superfícies de interesse das fases intermetálicas, do mesmo modo que foi realizado para o seio destas, a partir da otimização das propriedades geométricas e eletrônicas das mesmas.

4.1 Otimização estrutural da geometria para o seio das fases intermetálicas ordenadas

A otimização dos parâmetros de rede dos materiais é um ponto imprescindível para os estudos teóricos de simulação computacional. As células unitárias apresentadas na Figura 4 foram obtidas e apresentadas com os parâmetros de rede otimizados.

O processo de otimização foi realizado de duas maneiras como especificado na seção 3.4. No procedimento de otimização feito de forma manual permite, além da obtenção da estrutura com menor energia, determinar o conjunto, energia de corte e rede de pontos- $\vec{k}$, que melhor descreve o sistema. A Figura 7 apresenta um gráfico de energia total versus o volume da cela unitária para a fase intermetálica PtSn, representativo para as demais fases intermetálicas, com uma rede de 4x4x4 de pontos- $\vec{k}$ para diferentes valores de energia de corte para as funções de onda.

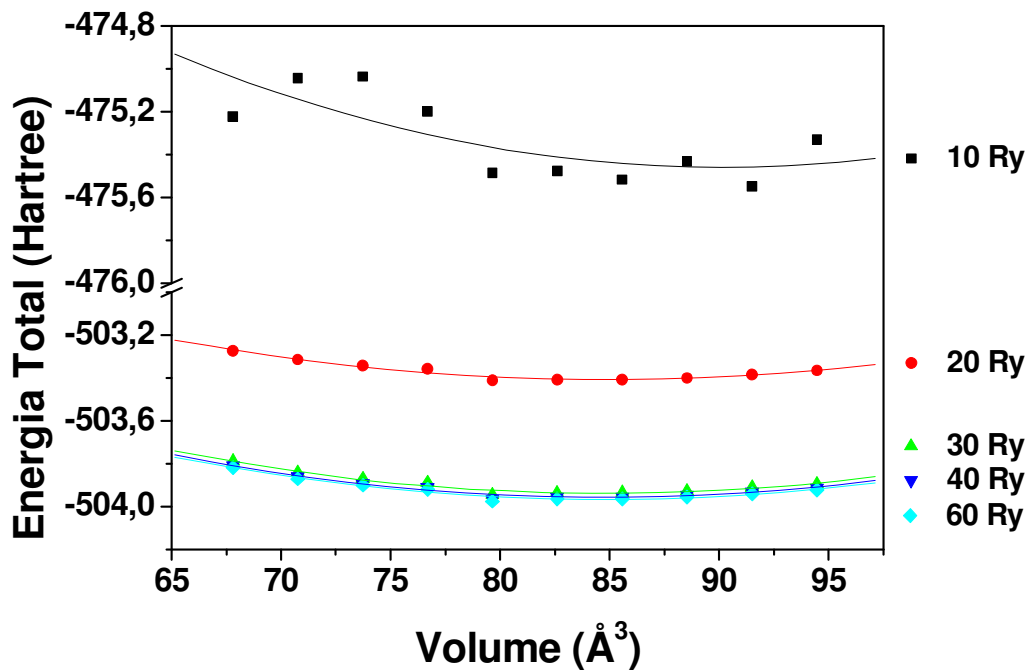


Figura 7: Resultado da otimização estrutural manual. Fase intermetálica PtSn. Rede 4x4x4 de pontos- $\vec{k}$.

Nota-se pela Figura 8 que os valores de energia de corte de 10 e 20 Ry apresentam uma energia total maior do que aquelas encontradas para os demais valores. A variação na energia total do sistema, comparando-se apenas as energias de corte de 30, 40 e 60 Ry, é muito pequena, quase que constantes. A grande diferença para os cálculos realizados com estas energias de corte é que um aumento na sua magnitude implica num grande aumento do custo computacional, o que é indesejado e certas vezes desnecessário. Assim, a energia de corte de 30 Ry para as funções de onda será utilizada para os demais cálculos neste trabalho. Para as demais fases intermetálicas o comportamento encontrado é o mesmo, e por esta razão os gráficos destas serão omitidos.

Para a determinação da melhor rede de pontos- $\vec{k}$ fez-se a variação destes mantendo-se constante o valor da energia de corte, 30 Ry, o resultado é apresentado na Figura 8. Foram realizados cálculos com as seguintes redes de pontos- $\vec{k}$: 4x4x4, 6x6x6 e 8x8x8.

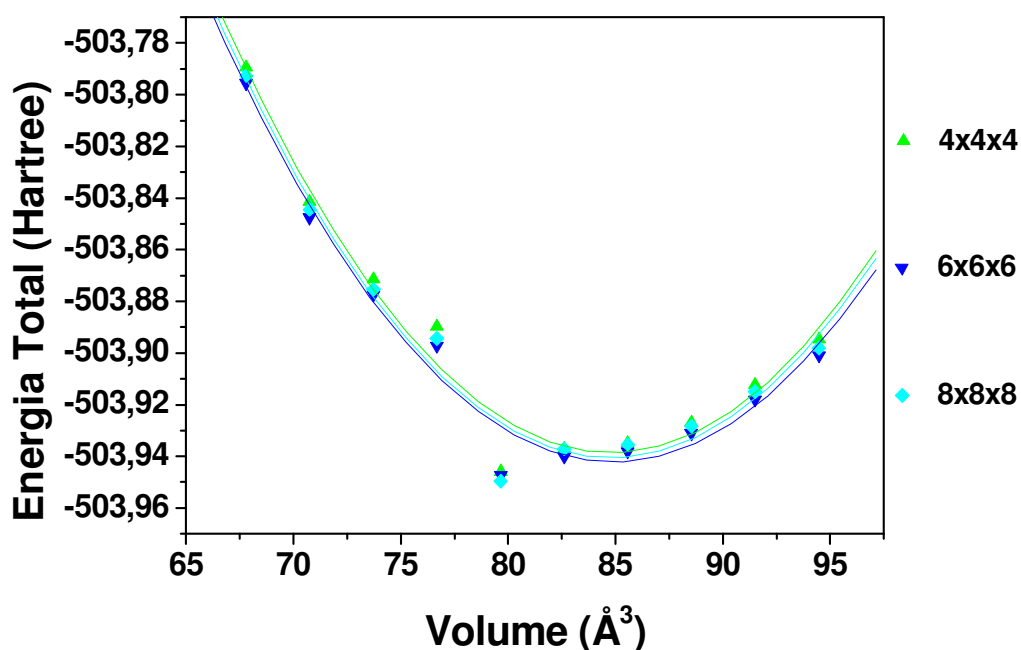


Figura 8: Análise da energia total do sistema com a variação da rede de pontos- $\vec{k}$. Fase intermetálica PtSn. Energia de corte fixa em 30 Ry.

A Figura 8 mostra os cálculos para a fase intermetálica PtSn, sendo representativa para as demais, que apresentam comportamento semelhante. Na Figura 8 nota-se também que uma variação na rede de pontos- $\vec{k}$, neste caso, não implica em grande variação na energia total do sistema. Mais uma vez a variação nos cálculos leva apenas a um aumento significativo no tempo computacional. Desta forma, a rede 4x4x4 de pontos- $\vec{k}$ será utilizada para todos os demais cálculos neste estudo.

A partir dos resultados apresentados acima determinou-se que o melhor conjunto para descrever o modelo para as fases intermetálicas ordenadas neste estudo é a energia de corte de 30 Ry para as funções de ondas com uma rede de 4x4x4 de pontos- $\vec{k}$, comparado a outros conjuntos (energia de corte e redes de pontos- $\vec{k}$) testados. Deve-se lembrar que o conjunto é específico para cada tipo de sistema. Este conjunto permitiu a obtenção de valores mínimos de energia para todos os sistemas com a vantagem de levar a um custo computacional bastante reduzido quando comparado a outros conjuntos empregados.

O procedimento para a otimização estrutural das fases intermetálicas feito de modo automático pelo programa PWscf foi realizado empregando-se o conjunto de energia de corte e de rede de pontos- $\vec{k}$ descrito acima e apresentou resultados bastante semelhantes do que os obtidos acima, utilizando o procedimento manual. Isto mostra que a metodologia que está sendo aplicada é bastante precisa para o propósito deste estudo.

Os valores calculados dos parâmetros cristalográficos das fases intermetálicas AuSn, AuSb₂, PtSn e PtSb₂, bem como dos metais Au e Pt são mostrados na Tabela III. Os valores obtidos por ambos os métodos de otimização apresentam variação negligenciável. Todos os valores calculados foram superestimados com a utilização da *Generalized Gradient Approximation* (GGA), através do funcional de troca e correlação eletrônica PW91, comparando-se estes aos valores experimentais. Nota-se que os parâmetros calculados estão bem próximos aos valores experimentais (que estão em parêntesis), o que permite dizer que a metodologia aplicada neste estudo é eficiente na reprodução dos aspectos determinados experimentalmente.

Tabela III: Parâmetros de rede e volumes calculados e (experimentais).

Material	Parâmetro de rede (Å)		Volume (Å³)	Erro relativo (%)
	<i>a</i>	<i>c</i>		
Au	4,16 (4,08)	4,16 (4,08)	71,99 (67,72)	2,1
AuSn	4,40 (4,32)	5,78 (5,52)	96,91 (89,21)	2,6*
AuSb₂	7,10 (6,66)	7,10 (6,66)	357,91 (295,48)	6,2
Pt	4,00 (3,92)	4,00 (3,92)	64,00 (60,24)	1,9
PtSn	4,18 (4,11)	5,63 (5,45)	85,19 (79,73)	1,3*
PtSb₂	6,76 (6,44)	6,76 (6,44)	308,92 (267,09)	4,7

* Erro calculado sobre o parâmetro *c/a*.

Os valores da Tabela III, comparando os resultados calculados aos dados experimentais, apresentam erros relativos inferiores a 2% para Pt e PtSn e inferiores a 3% para Au e AuSn. No caso das fases intermetálicas ordenadas AuSb₂ e PtSb₂ o erro é de 6,2% e 4,7%, respectivamente. Para essas duas últimas fases intermetálicas mencionadas foi modificada parte do arquivo de entrada, não sendo utilizada extrapolações das funções de ondas na seção *&IONS*, o que melhorou consideravelmente os resultados.

Na Tabela IV encontram-se as distâncias interatômicas das fases intermetálicas estudadas e dos metais Au e Pt, calculadas e experimentais, que estão entre parênteses. Como consequência do aumento dos valores dos parâmetros de rede, os átomos passam a ocupar uma distância também maior entre si. Nesta tabela fica evidente que no caso das fases intermetálicas AuSb₂ e PtSb₂, que possuem o mesmo sistema cristalográfico que Au e Pt, há uma variação na distância entre os átomos dos metais nobres, como desejado para os estudos da

eletrocatalise de combustíveis orgânicos, em que estes se oxidam gerando, dentre outros, o monóxido de carbono, que adsorvido fortemente pode passivar a superfície do material.

Tabela IV: Distâncias interatômicas para as estruturas de equilíbrio teórico. (distâncias interatômicas experimentais).

Material	Distâncias (Å)		
	N-N	N-M	M-M
Au	2,94 (2,88)	-	-
AuSn	2,89 (2,76)	2,92 (2,85)	3,85 (3,74)
AuSb₂	5,02 (4,71)	2,94 (2,76)	3,07 (2,88)
Pt	2,83 (2,77)	-	-
PtSn	2,81 (2,72)	2,80 (2,73)	3,71 (3,60)
PtSb₂	4,77 (4,55)	2,80 (2,67)	2,92 (2,78)

N simboliza o metal nobre e M o metal de transição.

É importante salientar novamente que a estrutura cristalina para as fases intermetálicas em proporção estequiométrica 1:1 exibe-se de forma totalmente distinta da encontrada nos metais puros que as compõe. Já para as fases que apresentam quantidade maior de um elemento com relação ao outro, o sistema cristalino de domínio prevalecente é a daquela do metal em maior quantidade (PINTO e ÂNGELO, 2007). Contudo, vale ressaltar que, embora o sistema cristalino sejam os mesmos, esses materiais apresentam uma efetiva variação na distância entre os átomos dos metais nobres (PINTO et. al., 2008), e que de certa forma

podem impedir o bloqueio da superfície pela adsorção estável de intermediários e/ou produtos das reações de oxidação dos combustíveis.

4.2 Cálculos de estrutura eletrônica para o seio das fases intermetálicas ordenadas

Posterior à otimização da estrutura geométrica foi realizado o estudo da estrutura eletrônica das fases intermetálicas AuSn, AuSb₂, PtSn e PtSb₂, e dos metais Au e Pt. A configuração eletrônica de cada elemento é a seguinte: Au ([Xe+4f] 5d¹⁰ 6s¹), Pt ([Xe+4f] 5d⁹ 6s¹), Sn ([Kr+4d] 5s² 5p²) e Sb ([Kr+4d] 5s² 5p³).

A energia do nível de Fermi é a energia que representa o nível mais energético ocupado do sistema e que separa a banda de valência (níveis ocupados) da banda de condução (níveis livres). Em sistemas metálicos o nível de Fermi representa o topo da camada de valência, portanto não existem, neste caso, *gaps* de energia (níveis proibidos) que são característicos de materiais semicondutores e isolantes. Os valores para as energias do nível de Fermi das fases intermetálicas e dos metais nobres puros estão apresentados na Tabela V.

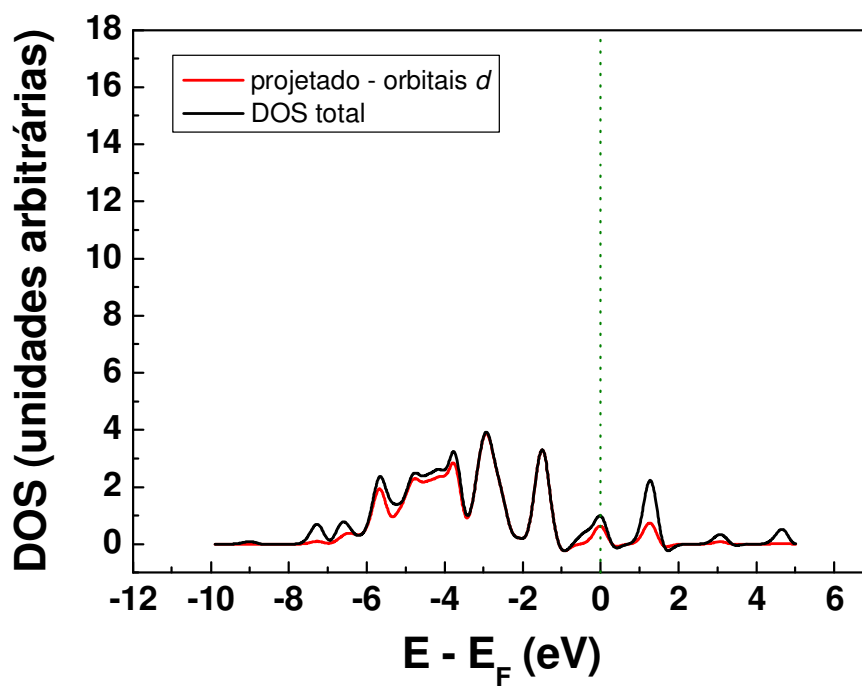
Tabela V: Energias no nível de Fermi para os materiais estudados.

Material	Energia de Fermi (eV), E _F
Au	14,336
AuSn	11,284
AuSb ₂	4,795
Pt	16,552
PtSn	12,640
PtSb ₂	6,299

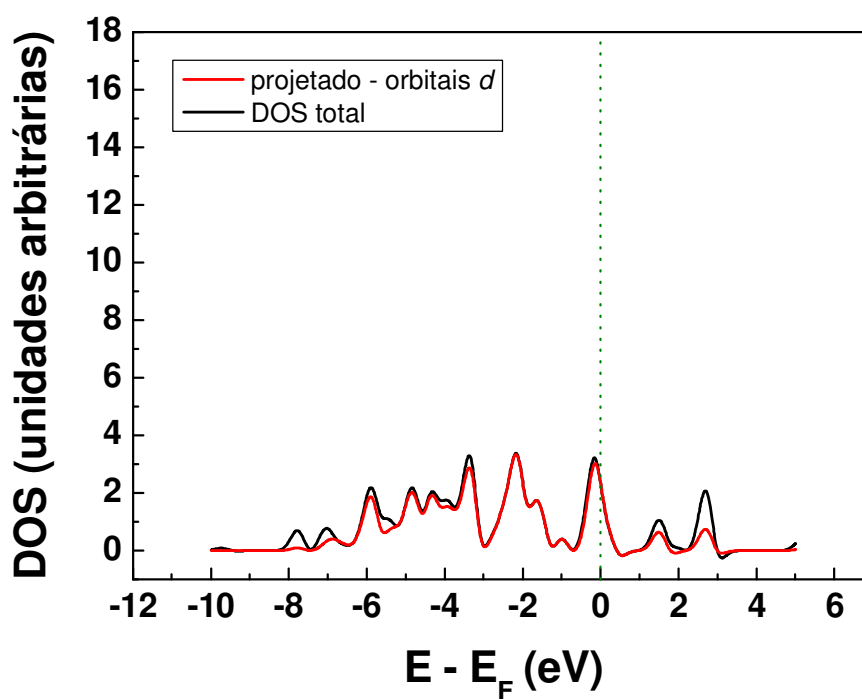
Os diagramas de densidade de estados (DOS) foram obtidos na simulação computacional utilizando a aproximação GGA para todos os materiais estudados a fim de se ter uma representação da estrutura eletrônica destes. A configuração principal utilizada nos arquivos de entrada foi o conjunto de 30 Ry e 4x4x4, como energia de corte das funções de onda e rede de pontos- $\vec{k}$, respectivamente. Este conjunto foi determinado como sendo ideal para o estudo das fases intermetálicas, balanceando a precisão dos resultados e o custo computacional reduzido, como descrito na seção 4.1.

Na Figura 9 são apresentados os diagramas de DOS projetados para os orbitais *d* e de DOS total para os metais nobres Au e Pt. Todas as projeções foram feitas a partir dos orbitais atômicos na proximidade da energia do nível de Fermi, sendo uma região de maior atividade eletrônica nos materiais. Nota-se que a projeção feita sobre os orbitais *d* desses metais contribui quase que na totalidade para a DOS total. Isso reforça a idéia de que a densidade eletrônica está fortemente localizada sobre os orbitais *d* do Au e da Pt, como já podia ser previsto pela configuração eletrônica destes elementos, em que existe a presença de orbitais livres, disponíveis para possíveis interações que virão a ocorrer quando estes materiais forem empregados na eletrocatalise de reações. No caso da platina existe um orbital *d* semi-preenchido, o que explicaria uma atividade eletrônica um pouco superior quando comparada ao ouro. Por estes elementos estarem localizados muito próximos (vizinhos) na Tabela Periódica, o comportamento da estrutura eletrônica observado nos diagramas de DOS da Figura 9 é bastante parecido.

Adiante será apresentada uma análise comparando os parâmetros centro de banda-*d* de cada material estudado, que permite uma melhor compreensão do fenômeno que explicaria a correlação entre a atividade eletrônica e o desempenho do material na eletrocatalise.



(A)

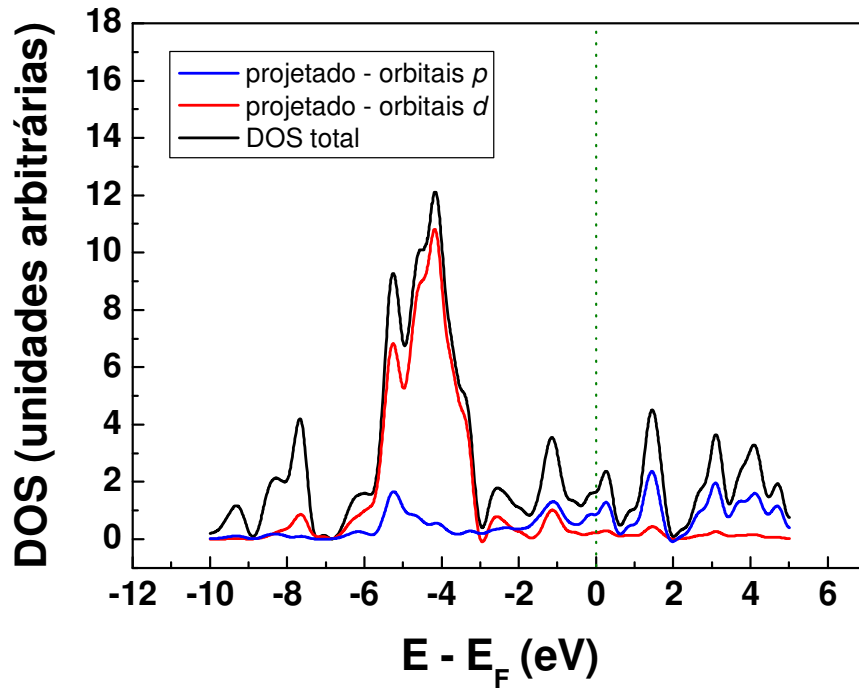


(B)

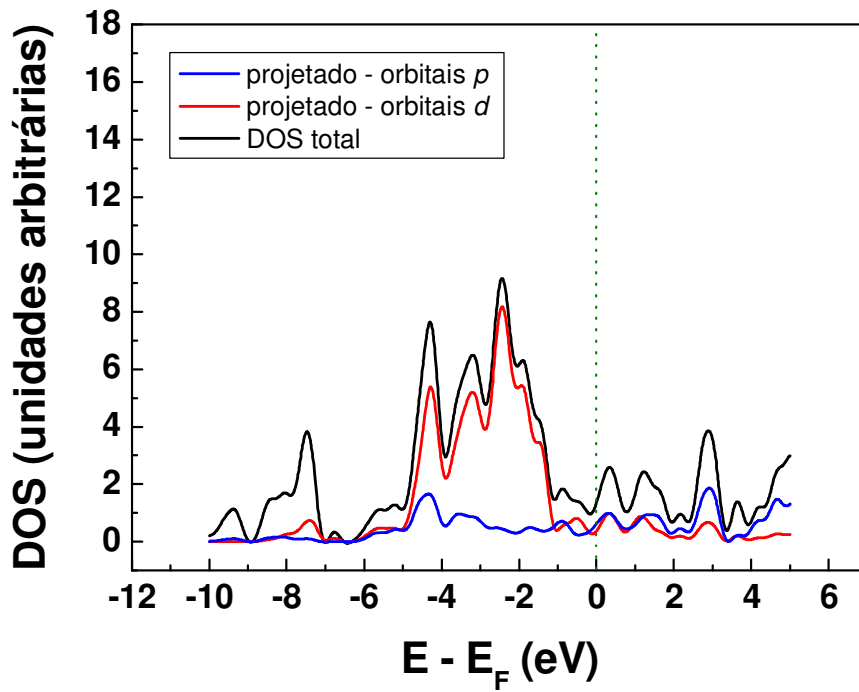
Figura 9: Diagramas de DOS (projetados e total) para os metais nobres (A) Au e (B) Pt.

Para as fases intermetálicas ordenadas AuSn, AuSb₂, PtSn e PtSb₂, os diagramas de DOS são apresentados na Figura 10 e Figura 11, que comparam AuSn e PtSn e AuSb₂ e PtSb₂, respectivamente. Esses diagramas apresentam a DOS projetadas para os orbitais *p* do Sn e Sb e para os orbitais *d* do Au e da Pt, e também a DOS total de cada um desses compostos intermetálicos, que inclui a contribuição de todos orbitais (*s*, *p*, *d*) dos elementos. Ao se comparar a projeção sobre os orbitais *d* e a DOS total de todos os materiais, principalmente na banda de valência, pode-se dizer que os metais nobres são os responsáveis quase que exclusivamente pela atividade eletrônica do sistema e devem ser considerados como os sítios ativos disponíveis para a adsorção de moléculas ao serem submetidos à eletrocatálise de reações.

À medida que a energia do nível de Fermi é ultrapassada, os orbitais *p* do estanho e do antimônio (em maior evidência) passam a contribuir mais que os orbitais do Au e da Pt, claro que em intensidade relativa menor do que aqueles valores encontrados na banda de valência, com predominância dos orbitais *d* dos metais nobres. Assim, na Figura 10 e Figura 11 é possível notar que, na formação das fases intermetálicas, a função dos átomos de Sn e Sb seria de aumentar a distância entre os sítios dos metais nobres, que por sua vez podem impedir a adsorção de moléculas em uma configuração estável (efeito de terceiro corpo), em que estas venham a bloquear as superficiais (WITTSTOCK et al., 1998; SMITH e ABRUNÃ, 1999), ou mesmo desempenhando o papel de possibilitar a ação bifuncional, em que espécies oxigenadas são formadas sobre o metal, favorecendo a oxidação das espécies adsorvidas quando testados como ânodos em reações eletroquímicas (HAMM et al., 1998; SMITH e ABRUNÃ, 1998; WITTSTOCK et al., 1998).

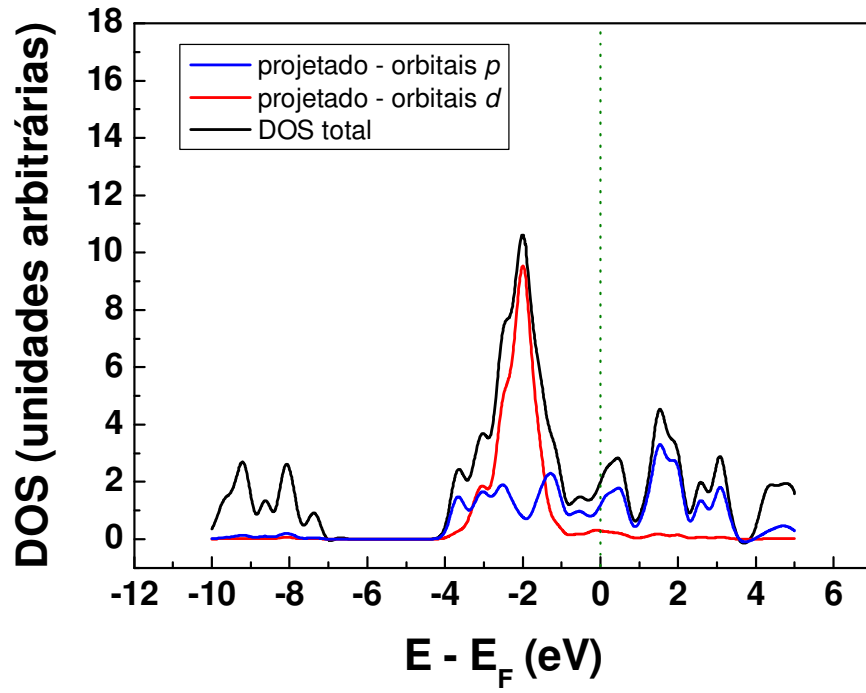


(A)

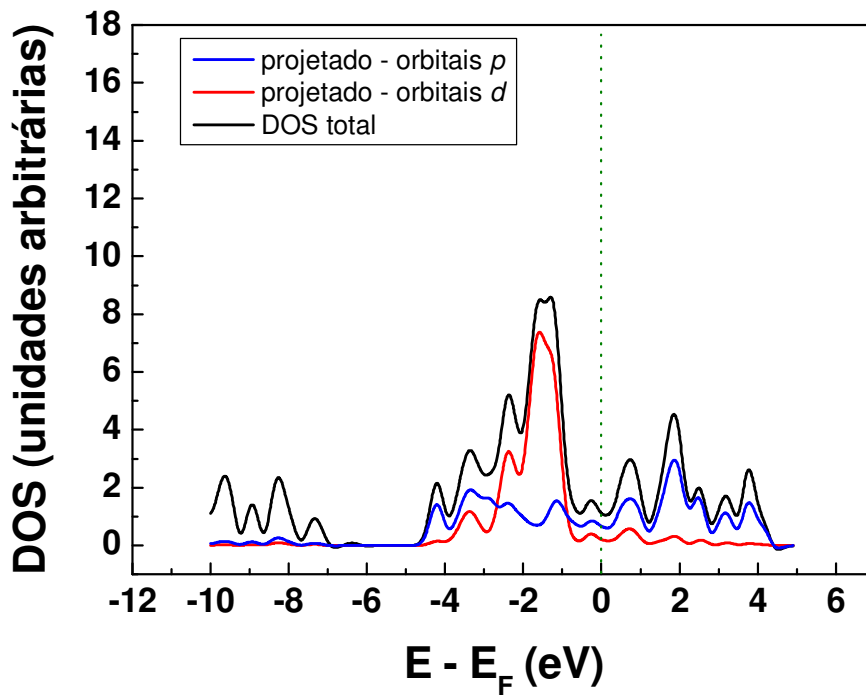


(B)

Figura 10: Diagramas de DOS (projetados e total) para as fases intermetálicas ordenadas (A) AuSn e (B) PtSn.



(A)



(B)

Figura 11: Diagramas de DOS (projetados e total) para as fases intermetálicas ordenadas (A) AuSb₂ e (B) PtSb₂.

Uma análise comparativa entre todos os diagramas de DOS – Figura 9, Figura 10 e Figura 11 – proporciona uma compreensão a cerca de como a natureza dos átomos e a sua composição afetam a atividade eletrônica dos materiais.

Os níveis de energia para os centros de banda-*d* foram calculados, a partir das projeções sobre os orbitais *d* das fases intermetálicas e dos metais nobres. Este é um parâmetro crucial para as análises teóricas de processos de adsorção (HAMMER e NØRSKOV, 2000; BLIGAARD e NØRSKOV, 2007), no entanto, não existe um consenso na aplicação correta do parâmetro centro de bandas-*d* na explicação de todos os processos catalíticos (van SANTEN, 1991). A Figura 12 mostra as projeções sobre os orbitais *d* das fases intermetálicas ordenadas, do ouro e da platina. Os valores calculados para o centro de banda-*d* estão dispostos na Tabela VI; estes são valores relativos à energia do nível de Fermi e foram determinados como indicado na seção 3.5.

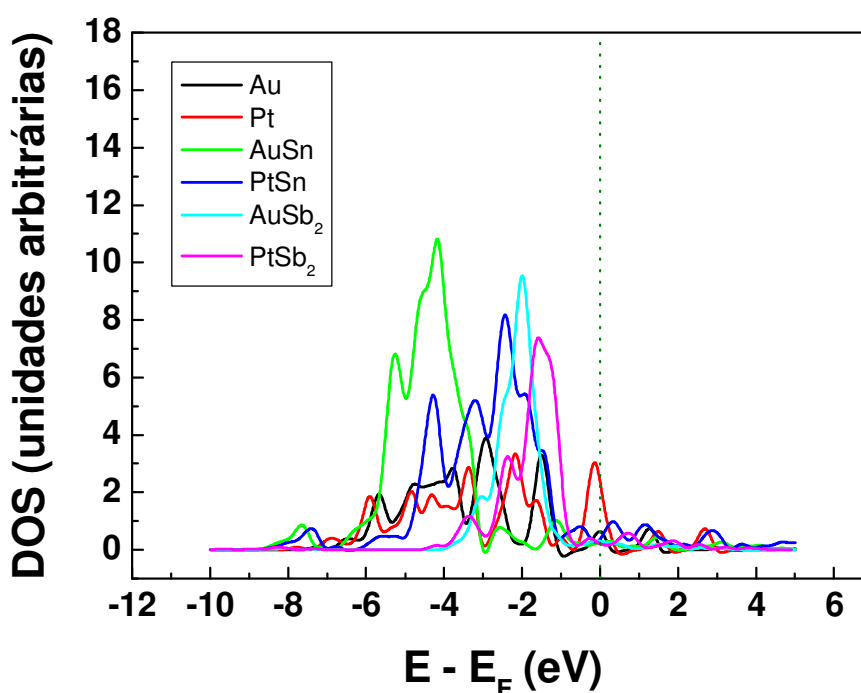


Figura 12: DOS projetado sobre os orbitais *d* das fases intermetálicas ordenadas e dos metais nobres.

Tabela VI: Centros de banda-*d*.

Material	Centro de banda <i>d</i> (eV), ϵ_d
Au	-4,0
AuSn	-3,5
AuSb₂	-2,5
Pt	-3,5
PtSn	-2,5
PtSb₂	-2,3

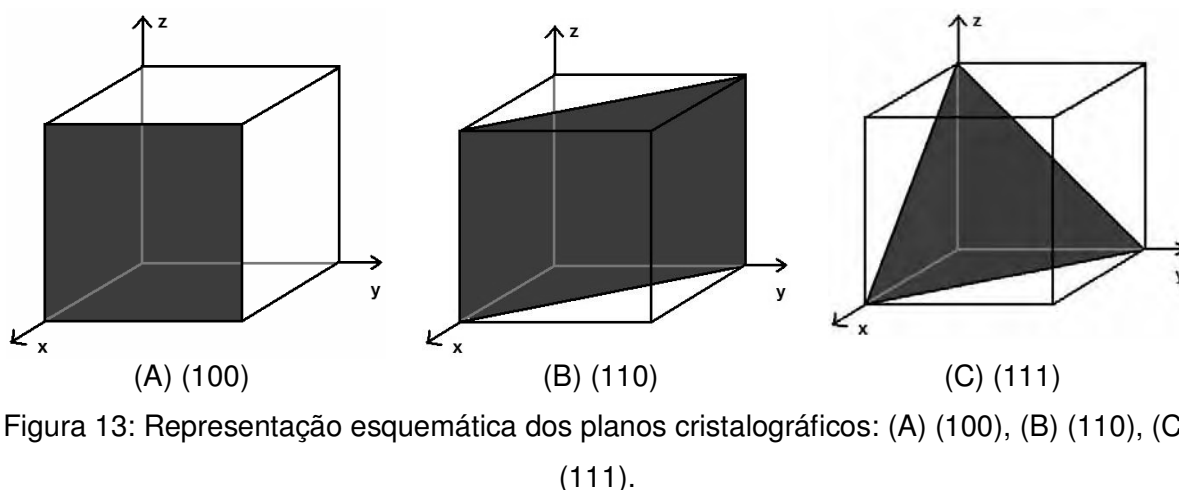
A comparação desses valores pode sugerir que existe uma maior atividade eletrônica na proximidade da energia do nível de Fermi para as fases intermetálicas de platina com relação às fases de ouro, essa tendência já pode ser observada analisando os centros de banda-*d* dos metais nobres puros. Tal propriedade é crucial para determinar as características de adsorção das moléculas e, como consequência, a eletrocatalise de uma dada reação que ocorre na superfície do material é determinada pela intensidade da interação entre as moléculas e os sítios superficiais. O equilíbrio apropriado entre a intensidade da adsorção e a posterior desorção dos produtos/intermediários de uma reação se apresenta como um requisito para que a transferência eletrônica ocorra e os sítios ativos fiquem livres para novos processos de adsorção. Nesta perspectiva, toda essa discussão sobre as características da estrutura eletrônica dos materiais permitirá investigações futuras no que diz respeito a influência da densidade eletrônica dos sítios superficiais de adsorção na eficiência de reações que ocorrem, por exemplo, em células a combustível.

Com o intuito de se obter uma melhor visualização de como está a distribuição da densidade eletrônica sobre determinadas faces cristalográficas foram gerados mapas de densidade de carga. Uma série de figuras a seguir mostra os mapas de densidade de carga para os metais nobres puros e para as fases intermetálicas ordenadas.

Foram determinados para esta finalidade alguns planos cristalográficos de interesse que passassem ao longo da cela unitária e os mapas foram gerados sobre

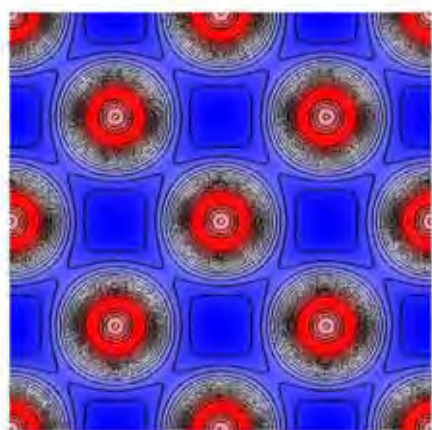
estes planos, usando a ferramenta *pp.x* do pacote computacional PWscf. Essa é uma ferramenta de pós-processamento que possibilita a leitura de alguns dados gerados nos arquivos de saída, calculados através das funções de onda dos materiais e os transformam em arquivos gráficos, que podem ser visualizados pelo programa XCrySDen. Outros programas, como o *gnuplot*, por exemplo, também podem ser utilizados para a visualização dos arquivos. Contudo, a vantagem do uso do XCrySDen é que ele permite a formatação e ajuste de cores, tamanho, linhas de contorno etc.

Os planos cristalográficos que foram utilizados para gerar os mapas neste estudo são: (100), (110) e (111), que estão representados na Figura 13. Estes são planos preferenciais em que as fases intermetálicas crescem quando são obtidas experimentalmente e por este fato estão aqui modelados. As análises são feitas comparando-se os mapas de todos os materiais nos mesmos planos. O principal intuito destes mapas é o de mostrar visualmente como está distribuída a carga eletrônica em diferentes orientações cristalográficas e servirão de base para o estudo de superfícies e de adsorção de moléculas, numa etapa posterior.

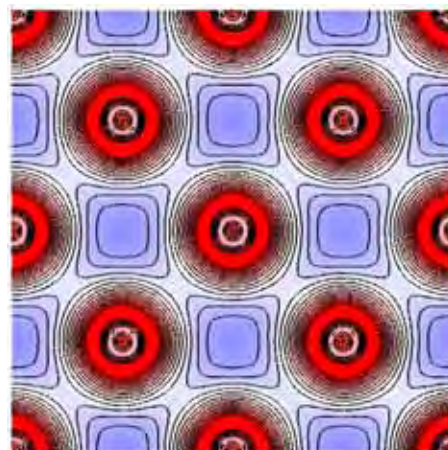


Na Figura 14 estão apresentados os mapas de densidade de carga para os metais nobres Au e Pt e para as fases intermetálicas ordenadas AuSn, AuSb₂, PtSn e PtSb₂, no plano cristalográfico (100). Este plano seria mais conveniente para o estudo de superfícies em sistemas cúbicos dos metais puros, por representar uma das faces do material com boa distribuição das cargas e, assim, favorece a melhor

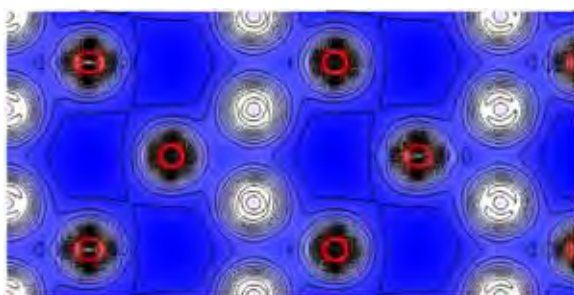
obtenção de informações. No caso das fases intermetálicas, neste plano, ficaria exposto apenas um dos metais componentes, o que nem sempre é o desejado.



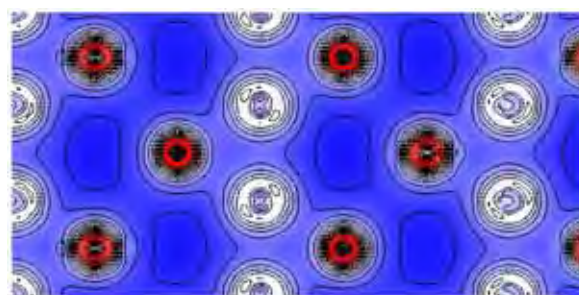
(A)



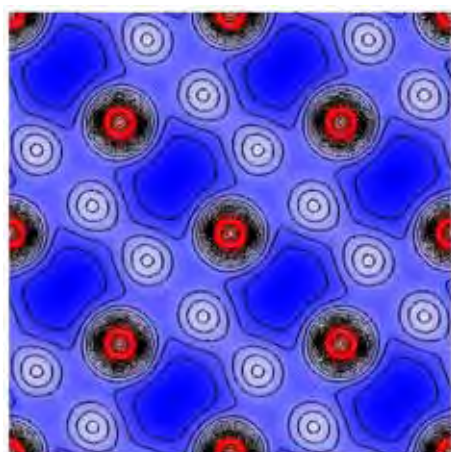
(D)



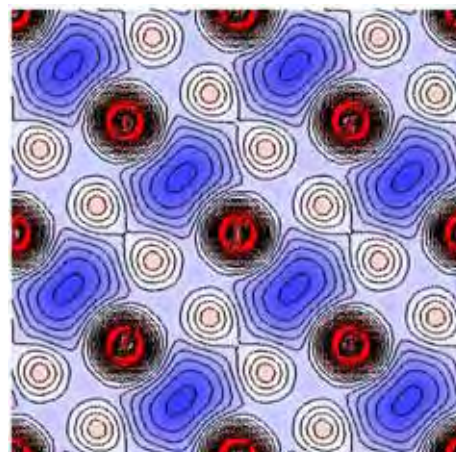
(B)



(E)



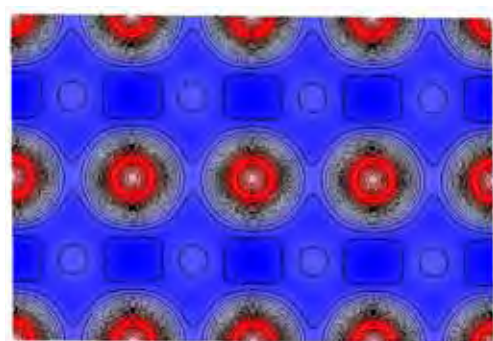
(C)



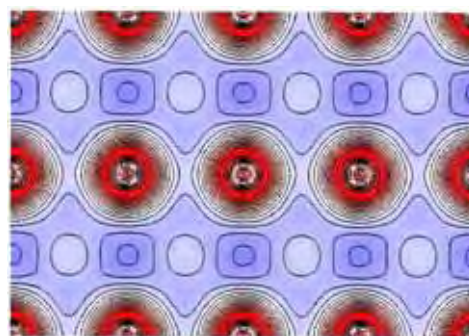
(F)

Figura 14: Mapas de densidade de carga para as fases intermetálicas (A) Au, (B) AuSn, (C) AuSb₂, (D) Pt, (E) PtSn e (F) PtSb₂. Plano (100).

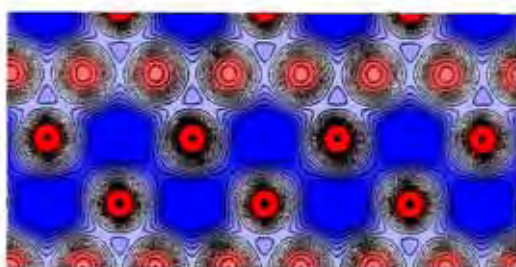
Os mapas de densidade de carga para os metais nobres Au e Pt e para as fases intermetálicas ordenadas AuSn, AuSb₂, PtSn e PtSb₂, no plano cristalográfico (110), estão na Figura 15. O plano em questão corta o cubo pela sua diagonal e, para todos os materiais estudados neste trabalho, pode ser considerado como uma boa representação para modelar as superfícies, uma vez que se pode analisar com maior facilidade a densidade de carga para todos os elementos envolvidos.



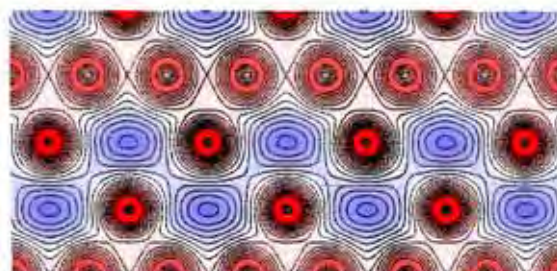
(A)



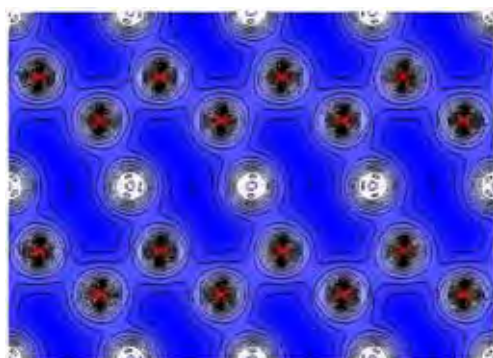
(D)



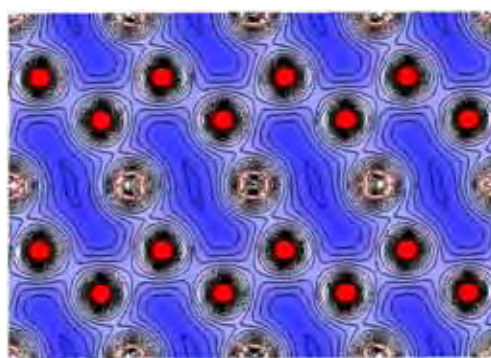
(B)



(E)



(C)



(F)

Figura 15: Mapas de densidade de carga para as fases intermetálicas (A) Au, (B) AuSn, (C) AuSb₂, (D) Pt, (E) PtSn e (F) PtSb₂. Plano (110).

A Figura 16 mostra os mapas de densidade de carga para os metais nobres Au e Pt e para as fases intermetálicas ordenadas AuSn, AuSb₂, PtSn e PtSb₂, no plano cristalográfico (111). O plano (111), assim como o plano (100), parece mais apropriado para o estudo da superfície de materiais com um sistema cúbico.

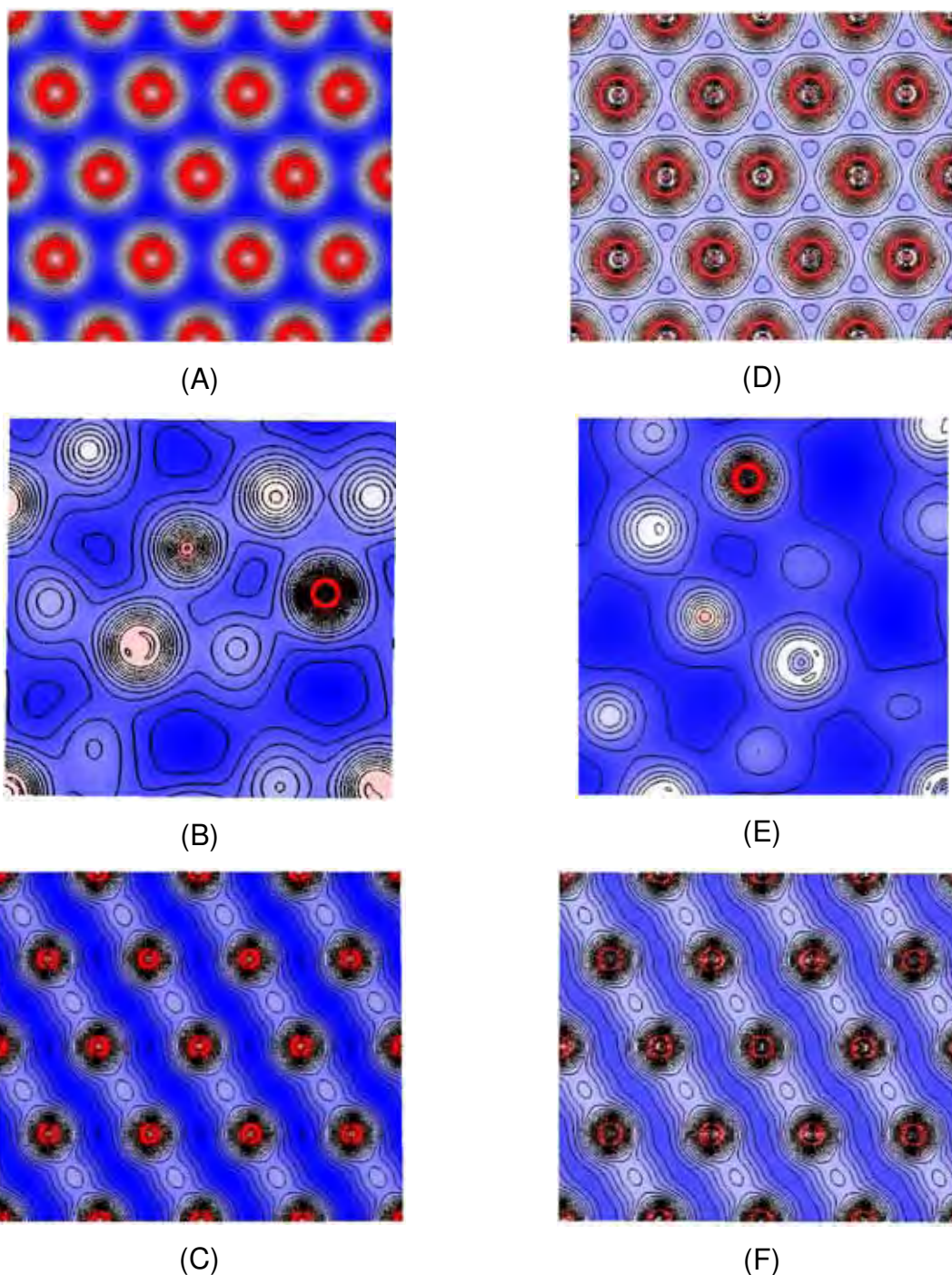


Figura 16: Mapas de densidade de carga para as fases intermetálicas (A) Au, (B) AuSn, (C) AuSb₂, (D) Pt, (E) PtSn e (F) PtSb₂. Plano (111).

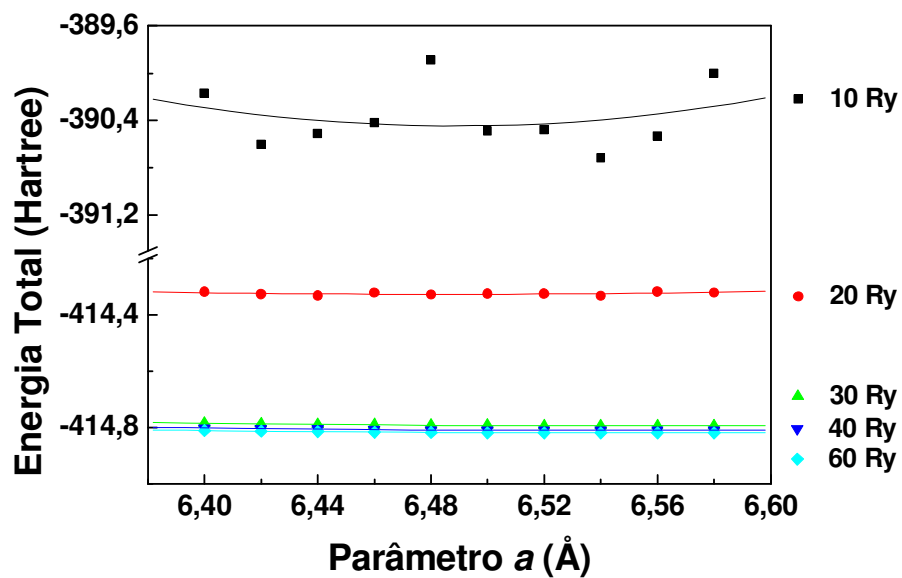
Os planos cristalográficos obtidos nesta etapa do trabalho permitem uma visualização da distribuição da densidade eletrônica em cada orientação específica, e sem dúvida serão utilizados para que numa etapa posterior sejam modeladas as superfícies com maior interesse para o estudo dos processos de adsorção e de oxidação de moléculas (inicialmente de hidrogênio e monóxido de carbono).

É importante salientar que os resultados para a densidade de carga estão em ótima concordância com os resultados mostrados nas análises dos diagramas de DOS, os quais predizem que é na proximidade do Au e da Pt que estão os sítios com uma grande densidade eletrônica. Foi verificada apenas uma pequena contribuição dos orbitais p do Sn e do Sb.

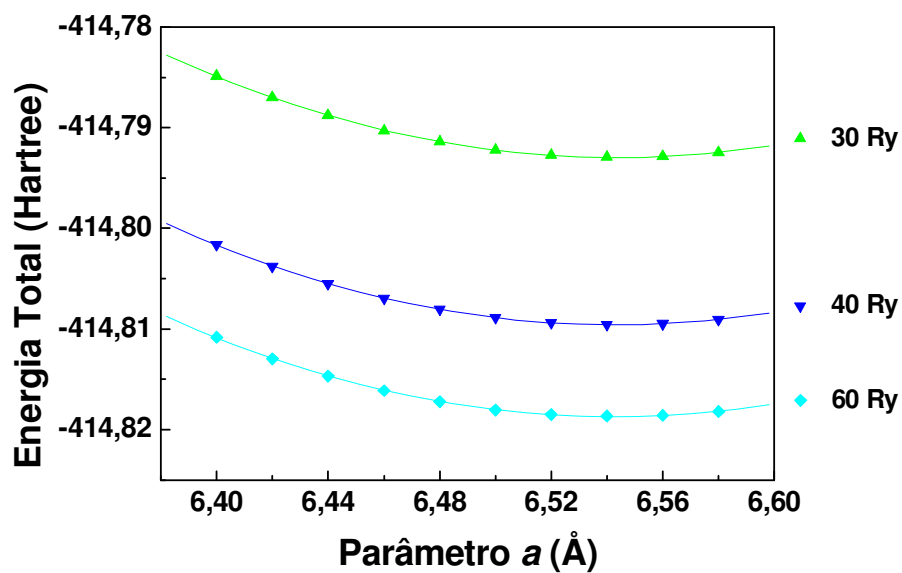
4.3 Estudo das fases intermetálicas Pt-Sn

No estudo das fases intermetálicas Pt-Sn (PtSn_2 , PtSn e Pt_3Sn) foi utilizada a mesma metodologia aplicada para as demais fases intermetálicas, cujos resultados foram apresentados na seções anteriores. Inicialmente realizou-se o procedimento de otimização da estrutura geométrica (manualmente e automatizado pelo uso do código PWscf), e depois foram feitos os cálculos de estrutura eletrônica para estes materiais.

A Figura 17 apresenta os resultados obtidos pelos cálculos de otimização, feito de forma manual, variando-se os valores de parâmetro de rede e mantendo fixo a energia de corte para as funções de onda. E, assim, é feito para diferentes valores de energias de corte. Em todos os cálculos realizados que geraram a Figura 17, uma rede de pontos- $\vec{k}$ $4 \times 4 \times 4$ foi empregada. As energias de corte de 10 e 20 Ry apresentaram energia total mais elevada que para as demais energias de corte utilizadas.



(A)



(B)

Figura 17: Resultados da otimização estrutural manual. Fase intermetálica PtSn_2 . Rede $4 \times 4 \times 4$ de pontos- $\vec{k}$.

Ao analisar apenas a Figura 17(B), em que estão as energias de corte de 30, 40 e 60 Ry, nota-se que a variação relativa para a energia total do sistema, comparando a utilização destas energias de corte é muito pequena. E, como discutido anteriormente, usar energia de corte para as funções de onda com valores acima de 30 Ry acarretaria unicamente em uma elevação no custo computacional. Desta forma, em termos de precisão nos resultados não há uma modificação significativa que justificaria o uso de energias de corte altas. A Figura 17 é representativa para as demais fases intermetálicas ordenadas.

A otimização da estrutura geométrica se mostrou bastante satisfatória, e os valores otimizados para os parâmetros de rede e volume da cela unitária estão na Tabela VII. Os valores da Tabela VII podem ser obtidos, com muita precisão, em ambos os processos de otimização, pelas curvas da Figura 17 e pela utilização do algoritmo BFGS implementado no programa PWscf. Comparando-se os resultados obtidos teoricamente pela minimização de energia total da cela unitária com os valores experimentais (que estão entre parêntesis), os erros relativos são bastante pequenos, inferiores a 2%, demonstrando mais uma vez que a metodologia aplicada para otimização dos parâmetros de rede das fases intermetálicas é bastante precisa.

Tabela VII: Parâmetros de rede e volumes calculados para as fases intermetálicas Pt-Sn.
(dados experimentais).

Material	Parâmetro de rede (Å)		Volume (Å ³)	Erro relativo (%)
	<i>a</i>	<i>c</i>		
PtSn₂	6,54 (6,43)	6,54 (6,43)	279,73 (266,23)	1,7
PtSn	4,18 (4,11)	5,63 (5,45)	85,19 (79,73)	1,3*
Pt₃Sn	4,08 (4,00)	4,08 (4,00)	67,72 (64,00)	1,9

* Erro calculado sobre o parâmetro *c/a*.

A Tabela VIII mostra as distâncias interatômicas para as estruturas otimizadas dos materiais estudados e (os valores experimentais). Não há uma diferença grande entre esses valores. A variação nas distâncias interatômicas é dada em decorrência a uma pequena variação que ocorreu no volume dos materiais, após a otimização da geometria.

Tabela VIII: Distâncias interatômicas para as estruturas de equilíbrio teórico. (distâncias interatômicas experimentais) – Fases Pt-Sn.

Material	Distâncias (Å)		
	N-N	N-M	M-M
PtSn₂	4,62 (4,55)	2,83 (2,79)	3,27 (3,22)
PtSn	2,81 (2,72)	2,80 (2,73)	3,71 (3,60)
Pt₃Sn	2,88 (2,82)	2,88 (2,82)	5,77 (5,66)

N simboliza o metal nobre e M o metal de transição.

Na Figura 18 estão as celas unitárias, representativas, para as fases intermetálicas PtSn₂ e Pt₃Sn, com os parâmetros de rede otimizados.

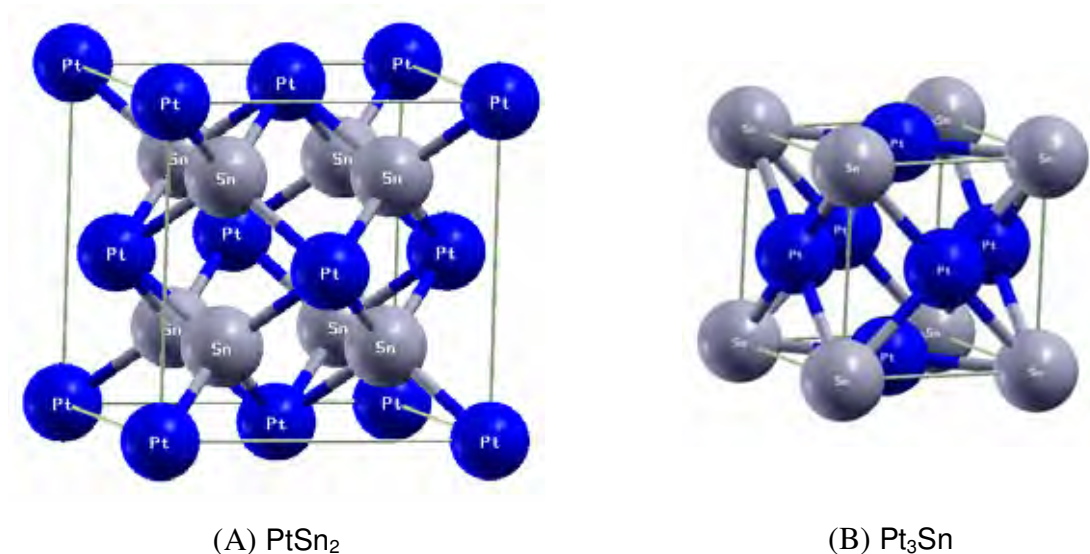


Figura 18: Celas unitárias representativas dos materiais: (A) PtSn₂ e (B) Pt₃Sn.

Os parâmetros de rede da cela unitária otimizados, juntamente com uma energia de corte para as funções de onda de 30 Ry e uma rede de pontos- $\vec{k}$ 4x4x4 foram empregados na realização dos cálculos de estrutura eletrônica para as fases intermetálicas ordenadas Pt-Sn. É importante salientar que as análises que serão apresentadas nessa seção permitiram uma comparação do comportamento da estrutura eletrônica ao se variar a composição destas fases intermetálicas, sendo uma com proporção atômica menor e outra maior de platina, e uma com proporção de 1:1. Muito provável que em um mesmo material, em diferentes proporções da fase intermetálica, ocorra uma modificação da nuvem eletrônica sobre a superfície destes e isto, conseqüentemente, influenciará o processo de adsorção de moléculas quando forem submetidos à eletrocatalise de reações.

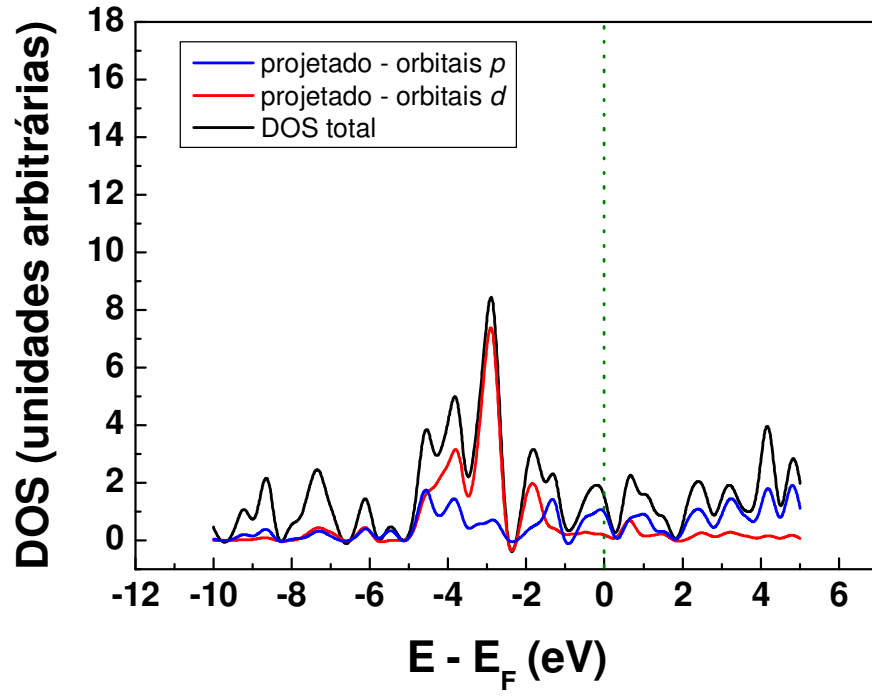
A Tabela IX reúne os valores das energias do nível de Fermi para as fases intermetálicas Pt-Sn (PtSn₂, PtSn e Pt₃Sn).

Tabela IX: Energias de Fermi – Fases Pt-Sn.

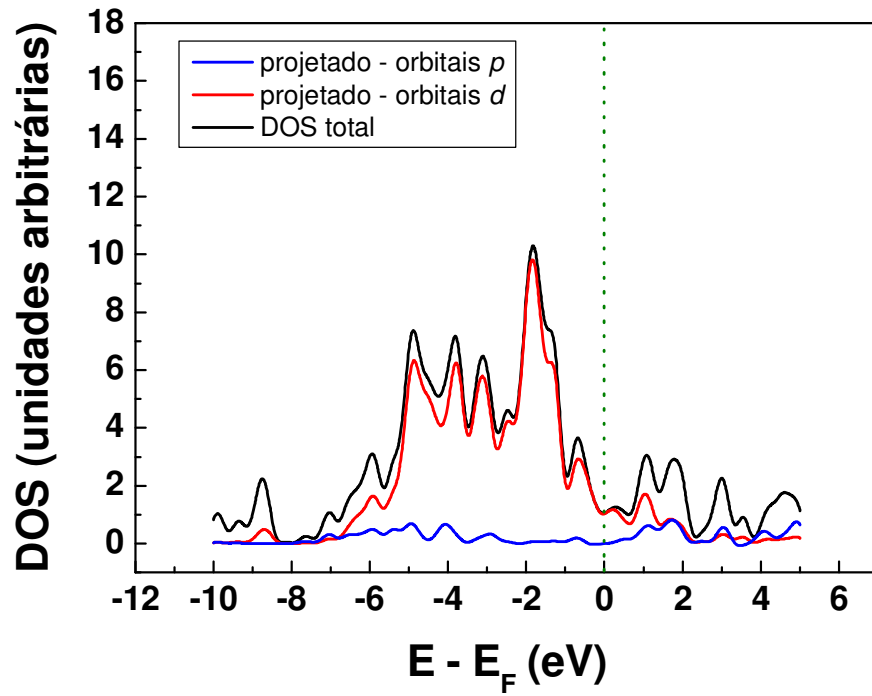
Material	Energia de Fermi (eV), E_F
PtSn₂	12,115
PtSn	12,640
Pt₃Sn	16,190

Para que um material seja caracterizado como potencial no seu uso como um eletrocatalisador em reações eletroquímicas, do ponto de vista da simulação computacional, é necessário que o parâmetro centro de banda- d , já discutido anteriormente, esteja o mais próximo possível de 0 eV no gráfico de DOS (projetado sobre os orbitais d), ou seja, disponibilize de uma atividade eletrônica favorável na região intermediária que separa a banda de valência da banda de condução. Deve-se lembrar que em 0 eV, no gráfico, está a energia do nível de Fermi, após a normalização, $E - E_F$.

Na Figura 19 são apresentados os diagramas de DOS projetados para os orbitais p do Sn e para os orbitais d da Pt, e também a DOS total de cada uma dessas fases intermetálicas Pt-Sn, que inclui a contribuição de todos orbitais (s , p , d) dos elementos. A fase intermetálica Pt₃Sn (Figura 19(B)) apresenta uma DOS total distribuída por um intervalo maior de energia (uma banda larga), em relação às outras composições. Nesta figura, como observado também nos outros casos, tem-se uma contribuição na DOS total quase que exclusivamente oriunda dos orbitais d da platina. O comportamento ressaltado para Pt₃Sn é devido ao número de funções de onda para os orbitais d , que é três vezes maior do que para os orbitais p . Para PtSn₂ é notável que os orbitais p tenham uma contribuição maior, se comparado às demais fases Pt-Sn, uma vez que a quantidade de funções de onda para esses orbitais é maior. No entanto, vale salientar novamente, que a maior contribuição na intensidade da DOS (a atividade eletrônica) dos materiais é proveniente dos orbitais d dos átomos de Pt.



(A)



(B)

Figura 19: Diagramas de DOS (projetados e total) para as fases intermetálicas ordenadas (A) PtSn_2 e (B) Pt_3Sn .

Em estudos da eletrocatalise de reações, feitos por simulação teórica, o comportamento a ser observado nos diagramas de DOS seria o seguinte: *i)* no momento antes da transferência eletrônica a superfície do material está livre e a sua DOS estaria indicando uma forte atividade eletrônica na região anterior da energia do nível de Fermi; *ii)* durante o processo de transferência eletrônica a DOS apareceria intermediária na interface entre a banda de valência da superfície e a banda de condução; *iii)* após a transferência eletrônica a DOS deve indicar uma atividade eletrônica na região da banda de condução, o que identifica que a molécula está adsorvida sobre a superfície do material. Dentro desta perspectiva, o que se espera em um bom material eletrocatalisador é que o parâmetro centro da banda-*d* apresente um valor que esteja o mais próximo da energia do nível de Fermi, assim, uma energia de ativação menor deve ser alcançada para que a reação ocorra. É importante lembrar que, em todo o caso, além de favorecer a transferência eletrônica, uma densidade eletrônica equilibrada deve inibir o bloqueio da superfície, que ocorre através da adsorção estável e irreversível de moléculas.

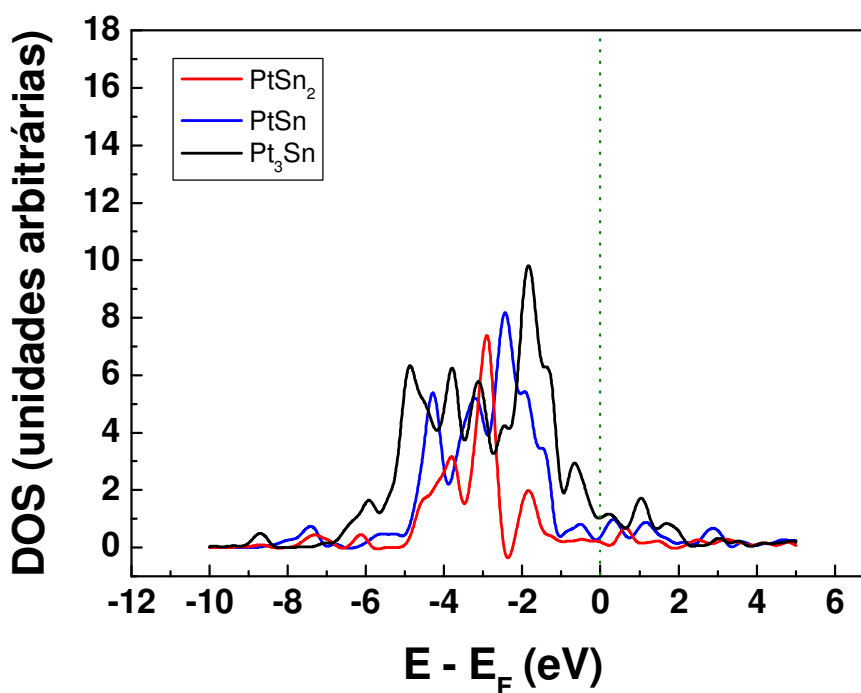


Figura 20: DOS projetado sobre os orbitais *d* das fases intermetálicas ordenadas Pt-Sn.

A partir das projeções sobre os orbitais d das fases intermetálicas PtSn_2 , PtSn e Pt_3Sn foi montado o diagrama de DOS mostrado na Figura 20. Esses diagramas permitem uma análise comparativa entre diferentes composições de um mesmo material. Os valores para as energias no centro de banda- d estão sumarizados na Tabela X.

Tabela X: Centros de banda- d – Fases Pt-Sn.

Material	Centro de banda-d (eV), ϵ_d
PtSn_2	-3,0
PtSn	-2,5
Pt_3Sn	-3,3

A Figura 21 apresenta a comparação para o parâmetro centro de banda- d , em relação à quantidade de platina na fase intermetálica Pt-Sn. O que se pode observar é que a composição com proporção atômica de 1:1 apresenta um valor para o centro de banda- d mais próximo da energia do nível de Fermi. Este resultado está de acordo com os resultados obtidos por Pinto et al., 2009, que mostram que as fases intermetálicas em proporção 1:1 possuem maior desempenho na atividade eletrocatalítica quando feita uma avaliação cinética de reações de oxidação de hidrogênio.

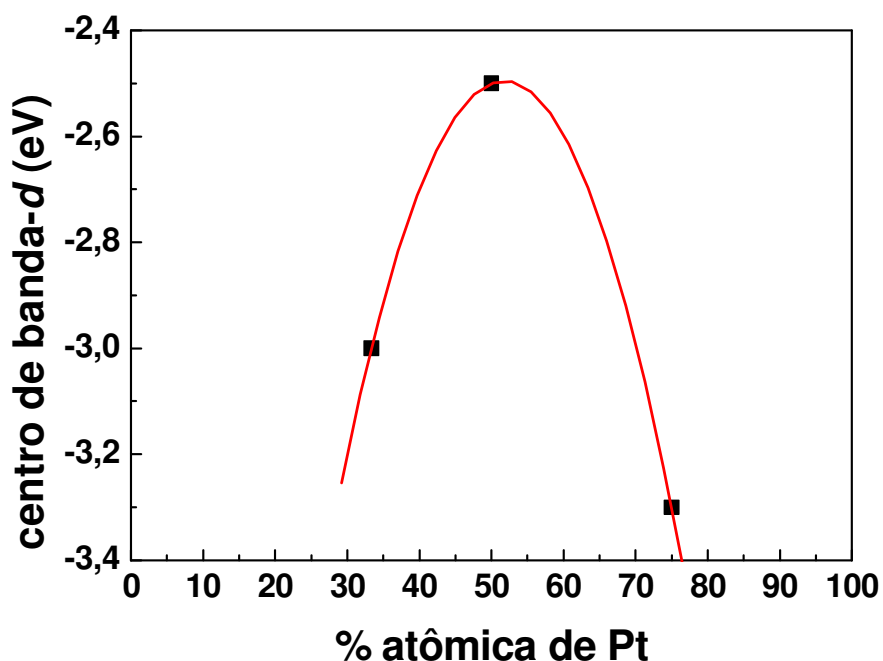


Figura 21: Relação entre centro de banda-*d* e atividade eletrocatalítica.

Para as fases intermetálicas PtSn_2 e Pt_3Sn os mapas de densidade de carga sobre os planos cristalográficos (100), (110) e (111) foram gerados e são apresentados na Figura 22. Estes planos representam possíveis faces em que os materiais cristalinos podem crescer e que estejam disponíveis para que ocorram as reações. Como descrito para as demais fases, na seção 4.2, estes planos permitem uma boa representação da distribuição da carga eletrônica, principalmente, no caso dessas duas fases intermetálicas, que possuem sistema do tipo cúbico.

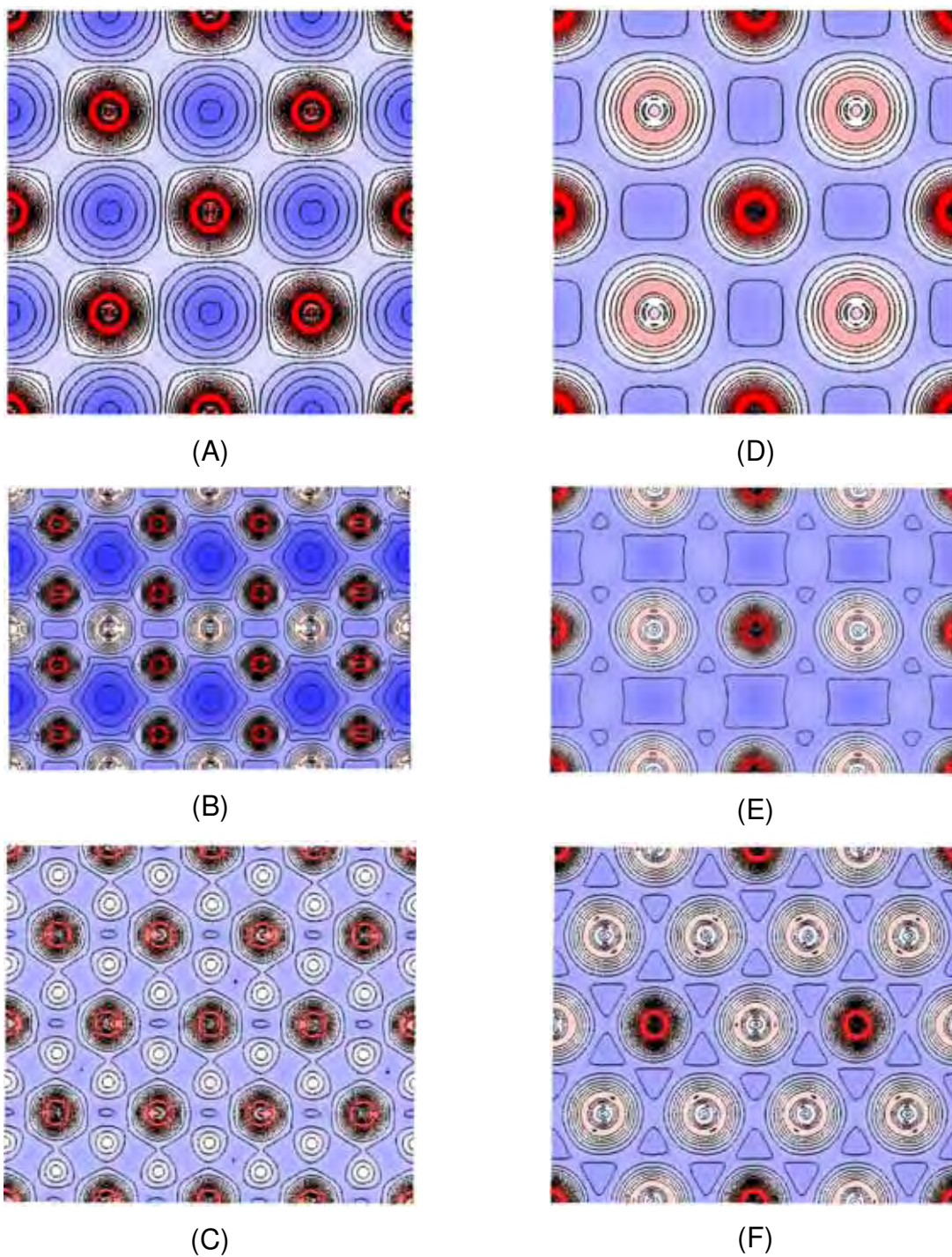


Figura 22: Mapas de densidade de carga para as fases intermetálicas: (A) PtSn_2 (100), (B) PtSn_2 (110), (C) PtSn_2 (111), (D) Pt_3Sn (100), (E) Pt_3Sn (110) e (F) Pt_3Sn (111).

4.4 Superfícies

As superfícies para os metais nobres puros, Au e Pt, foram criadas pelo método das supercelas, no plano cristalográfico (001), com duas camadas metálicas, separadas por uma camada de vácuo entre elas, Figura 23. Essa camada de vácuo age na simulação de modo a quebrar a simetria que seria encontrada no caso do seio do material, levando a características muito mais semelhantes comparadas a superfícies dos sistemas reais. Os parâmetros de rede foram otimizados, em cálculos de campo auto-consistente, para encontrar a supercela com menor energia. Cada supercela possui um total de sete átomos e elas se encontram expandidas em 3×4 (X e Y) na Figura 23.

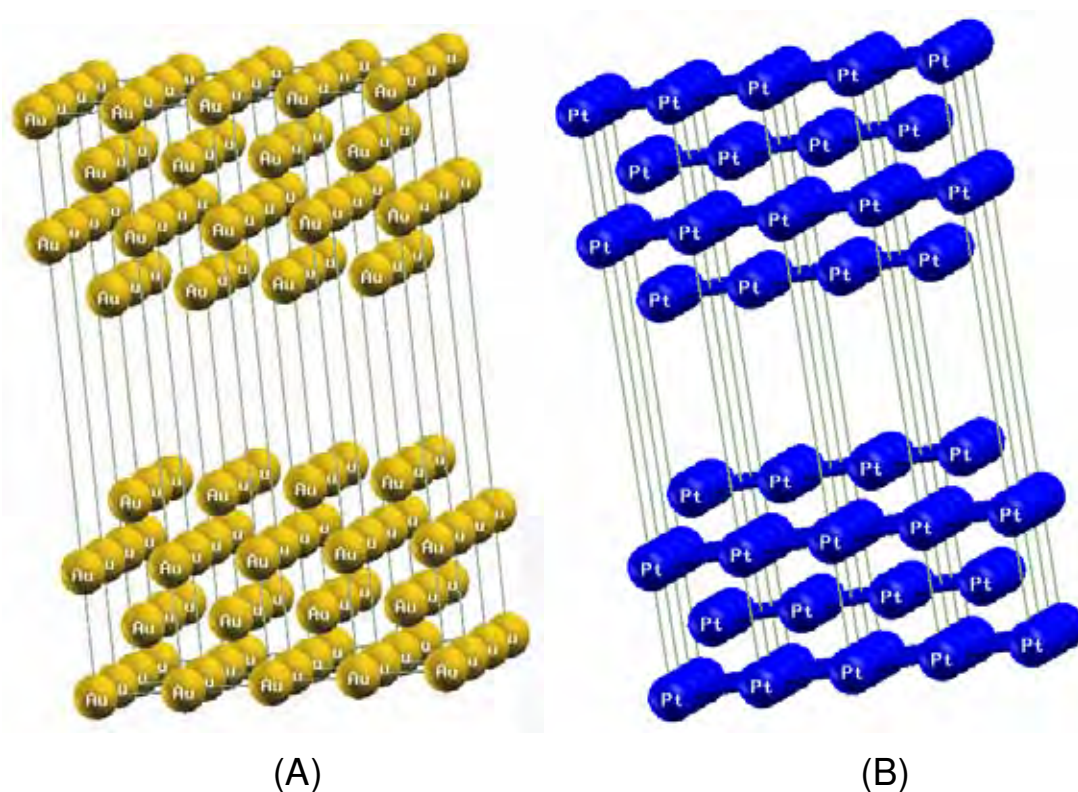
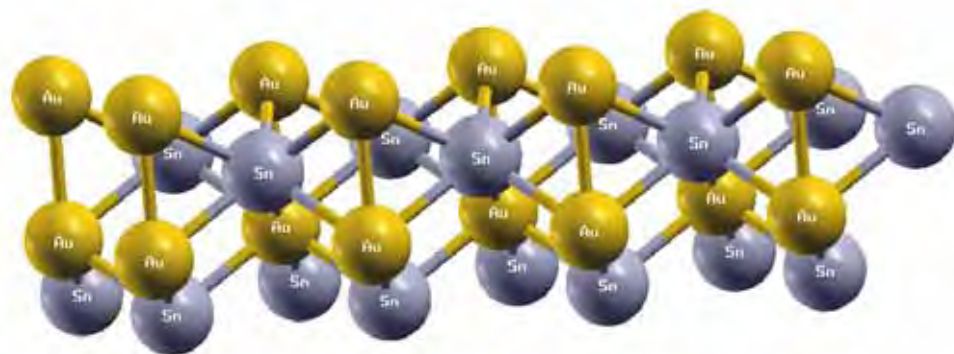


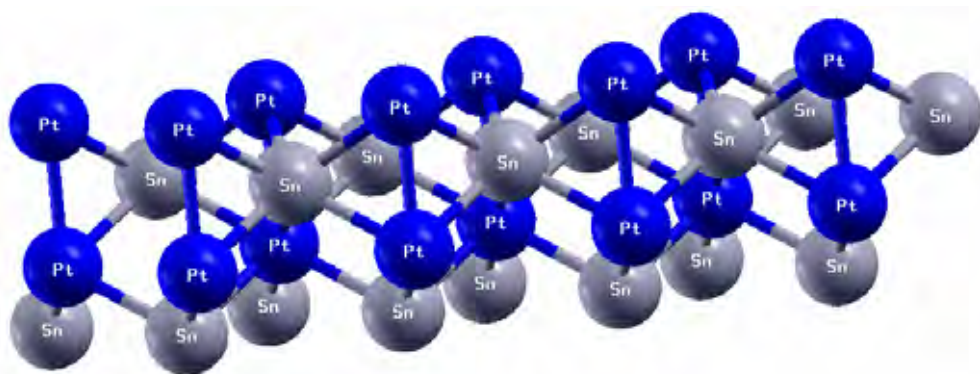
Figura 23: Supercelas montadas para (A) ouro e (B) platina.

Na Figura 24 são representadas as supercelas para as fases intermetálicas AuSn e PtSn, no plano cristalográfico (001). Cada parte da cela unitária foi

expandida em 2×4 (X e Y) para se obter a supercel. Como na Figura 23, as supercelas mostradas abaixo foram utilizadas no cálculo em duas camadas do material separadas por uma camada de vácuo.



(A)



(B)

Figura 24: Supercelas para (A) AuSn e (B) PtSn, no plano (001).

Para todos os casos apresentados nessa seção a camada de vácuo também foi otimizada, através da relaxação dos átomos em suas posições atômicas, utilizando o algoritmo BFGS. Lembrando que a distância entre as camadas deve ser espessa o suficiente para que não haja interação entre as camadas do material.

As demais fases intermetálicas estudadas possuem um sistema cristalográfico do tipo cúbico e a representação das supercelas é semelhante ao ilustrado pela Figura 23, em que os parâmetros de rede a e c passam a ser a' e c' , ou seja, há uma pequena perda na simetria, saindo de um sistema cúbico para ser representado em um sistema tetragonal.

Sistema cúbico,

$$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ \quad (4.1)$$

Sistema tetragonal,

$$a' = b' \neq c'; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ \quad (4.2)$$

$$a' = b' = a\sqrt{2}/2 \quad \text{e} \quad c' = c/2 \quad (4.3)$$

Para gerar a supercela no sistema hexagonal foi utilizada a seguinte mudança na simetria do retículo cristalino,
da cela hexagonal convencional,

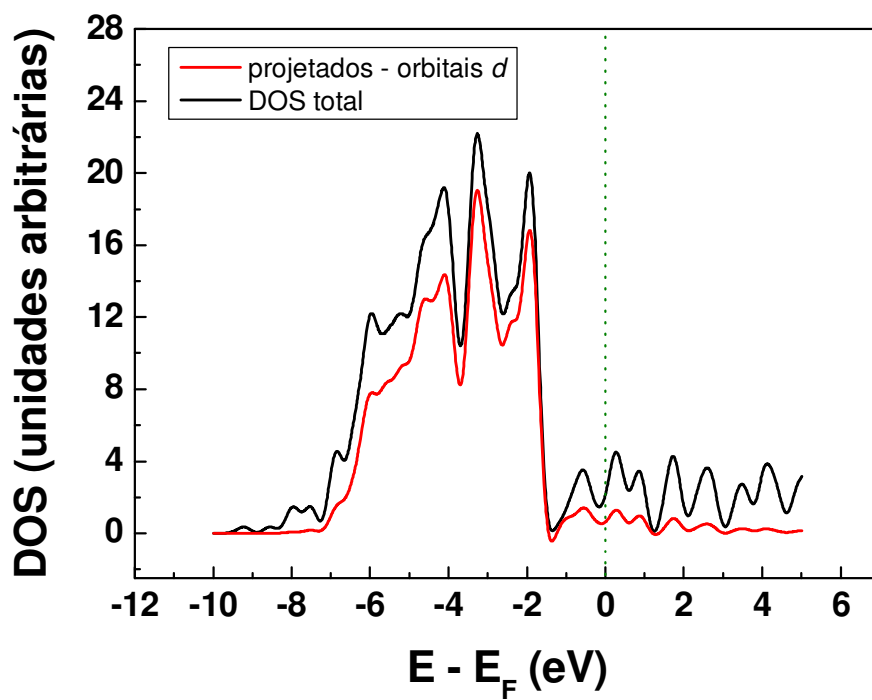
$$a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ \quad (4.4)$$

para a supercela hexagonal,

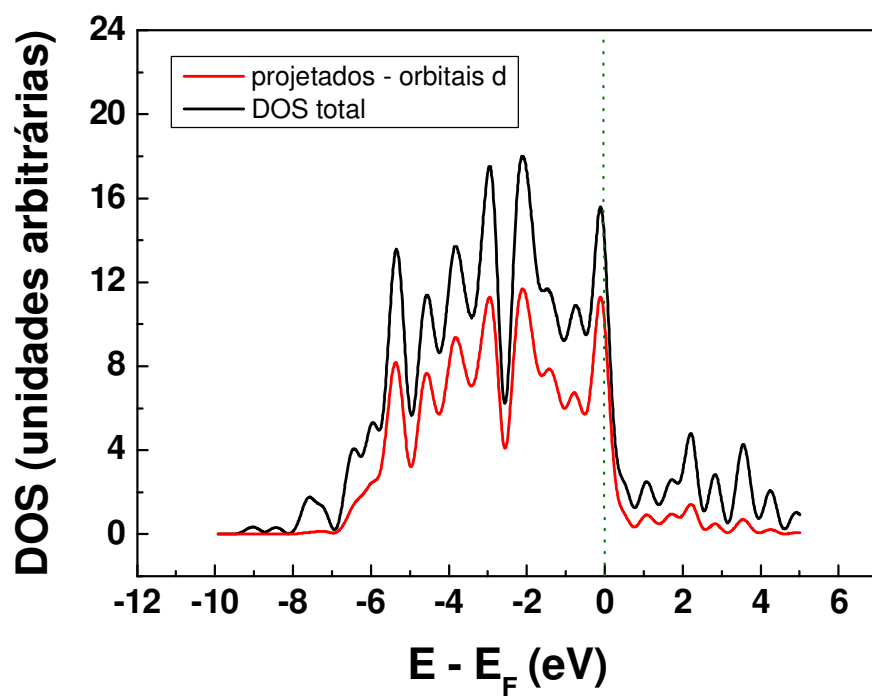
$$a' = b' = a = b \neq c' = c/a; \alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ \quad (4.5)$$

As mudanças utilizadas para se gerar as supercelas são feitas a partir de uma alteração na matriz que contém os vetores que descrevem o sistema cristalino e essa nova matriz depende da orientação em que se pretende determinar a superfície do material e da quantidade de átomos a serem utilizados. A utilização de uma grande quantidade de átomos implica no aumento considerável do custo computacional.

Alguns resultados para a estrutura eletrônica dessas superfícies também foram obtidos a partir da sua Densidade de Estados (DOS) e são apresentados a seguir. A Figura 25 e a Figura 26 mostram os diagramas de DOS para as superfícies dos metais nobre, ouro e platina, e das fases intermetálicas, AuSn e PtSn. Nas figuras são apresentados a DOS projetada sobre os orbitais *d* do metal nobre, orbitais *p* do Sn (no caso das fases intermetálicas) e a DOS total.

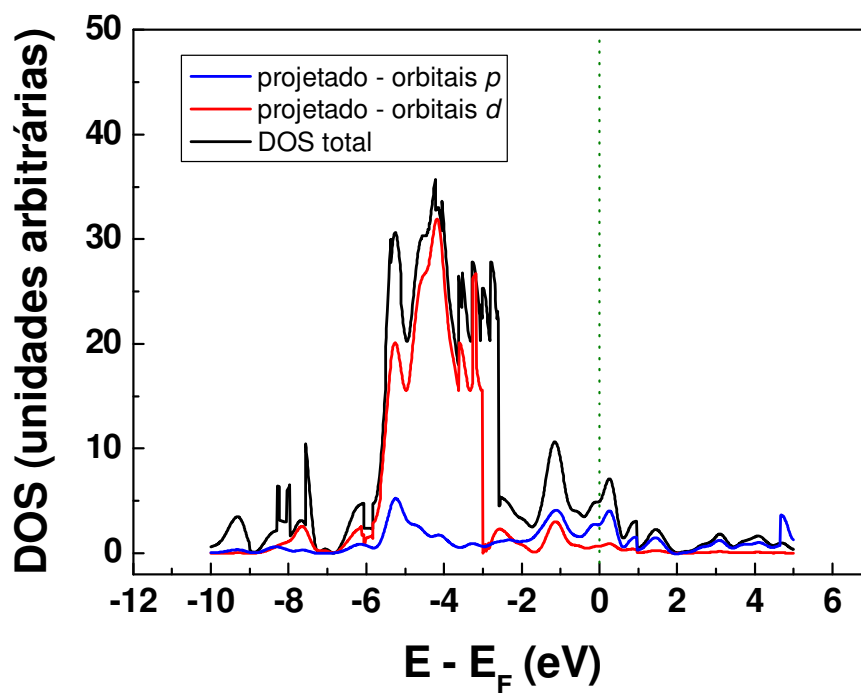


(A)

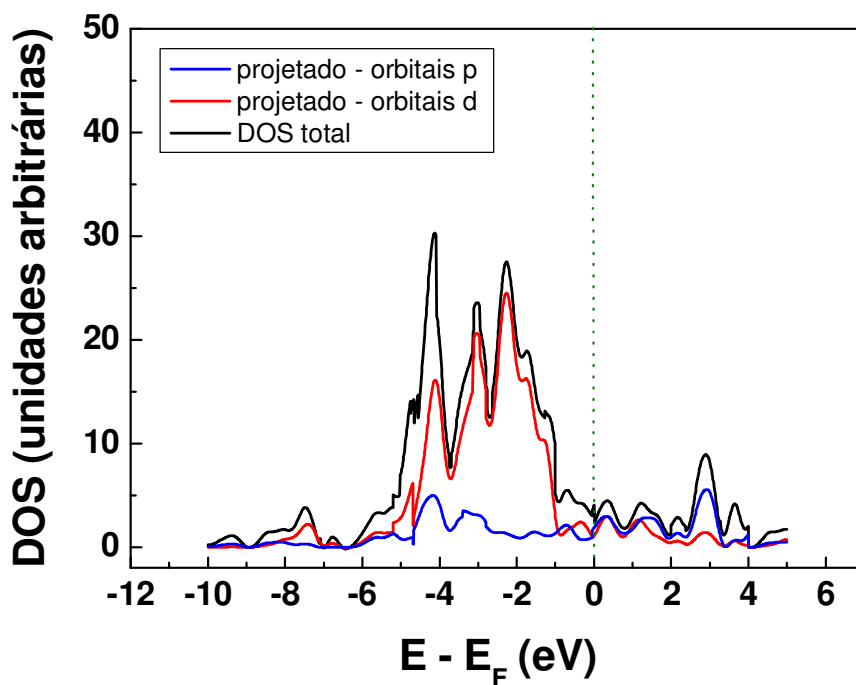


(B)

Figura 25: Diagramas de DOS (projetados e total) para a superfície (001) dos metais nobres (A) Au e (B) Pt.



(A)



(B)

Figura 26: Diagramas de DOS (projetados e total) para a superfície (001) das fases intermetálicas (A) AuSn e (B) PtSn.

O que se observa, tanto na Figura 25 quanto na Figura 26, é que o comportamento da estrutura eletrônica, avaliado pela sua DOS, para as superfícies é semelhante no seu formato ao comportamento encontrado para o seio desses materiais (Figura 9 e Figura 10). Entretanto, uma diferença encontrada é que a intensidade da DOS para as superfícies é muito maior que a do seio, da ordem de 5 vezes maior para Au, 4,5 vezes para Pt e 3 vezes maior para as fases intermetálicas.

A Tabela XI mostra os valores da energia no centro de banda-*d* para as superfícies desses materiais. Há um (pequeno) decréscimo nesses valores comparados aos valores obtidos para o seio dos mesmos materiais (Tabela VI). Os resultados na Tabela XI sugerem que essas superfícies, formadas pelo plano cristalográfico (001), podem ser utilizadas com eficiência no estudo de reações de adsorção e oxidação de moléculas, uma vez que o parâmetro centro de banda-*d* calculado apresentou um deslocamento para valores mais próximos da energia no nível de Fermi.

Tabela XI: Centros de banda-*d* das superfícies no plano (001).

Material	Centro de banda <i>d</i> (eV), ϵ_d
Au	-4,0
AuSn	-3,0
Pt	-3,0
PtSn	-2,2

O estudo realizado com as superfícies metálicas é bastante conveniente, pois permite uma melhor simulação do material real, em que são eliminados os efeitos da simetria do seio destes materiais, garantindo exclusivamente as características superficiais.

Capítulo 5

Conclusões

Neste trabalho de pesquisa de Mestrado foram apresentados cálculos de primeiros princípios baseados no formalismo da teoria DFT-GGA para obter informações sobre as propriedades geométricas e de estrutura eletrônica do ouro, da platina e das fases intermetálicas AuSn, AuSb₂, PtSn, PtSb₂, PtSn₂ e Pt₃Sn. As seguintes conclusões devem ser consideradas:

- A otimização da estrutura geométrica foi realizada a partir da minimização de energia total do sistema com respeito a sua cela unitária. Os resultados da otimização mostraram que a variação dos parâmetros de rede comparados aos dados experimentais é muito pequena, com erros relativos baixos, o que sugere uma ótima eficiência do método utilizado para esta finalidade.
- Uma análise dos gráficos de densidade de estados (DOS) para as fases intermetálicas ordenadas indicou que a contribuição eletrônica na proximidade do nível de Fermi é decorrente quase que totalmente dos orbitais *d* do Au e da Pt, com pequena contribuição dos orbitais *p* do Sn e do Sb, caracterizando os átomos Au e Pt como os sítios de maior atividade eletrônica nas fases intermetálicas. Os diagramas de DOS para os metais nobres puros foram obtidos para comparação entre a estrutura eletrônica destes quando são compostos puros e depois quando há a formação das fases intermetálicas.

- O parâmetro centro de banda- d , calculados pelas projeções sobre os orbitais d dos metais nobres nas fases intermetálicas ordenadas, é o parâmetro principal que permitirá relacionar a estrutura eletrônica dos materiais eletrocatalíticos com os resultados de estudos experimentais de reações superficiais. Sendo fundamental para que a metodologia utilizada neste trabalho possa ser aplicada na formulação de novos materiais para emprego nas reações de oxidação envolvidas em células a combustível, por exemplo. Os materiais a base de platina possuem energias para o centro de banda- d levemente mais próximas da energia no nível de Fermi, quando são comparados ao seu semelhante feito a base de ouro.
- No estudo das fases Pt-Sn, em diferentes proporções, foi feita a avaliação de como a composição de um mesmo material influencia na estrutura eletrônica destes. Essa análise foi baseada principalmente nas projeções da DOS sobre os orbitais d ; o esperado é que o melhor material para ser utilizado como eletrocatalisador tenha o centro de banda- d o mais próximo da energia do nível de Fermi, assim, a composição PtSn (1:1) é considerada como o material mais promissor.
- Os mapas de densidade de carga foram gerados sobre diferentes planos cristalográficos de interesse para futuros estudos de reações superficiais e permitem a visualização da distribuição da densidade eletrônica sobre os sítios dos elementos. Estes mapas serão utilizados posteriormente para a escolha das superfícies a serem modeladas quando forem realizados os estudos de adsorção e oxidação de espécies sobre estes materiais.
- O estudo das superfícies permite que o material seja analisado em uma configuração mais próxima daquela encontrada em sistemas reais, pois são avaliadas as superfícies de maior interesse sem que o efeito periódico do seio interfira nos cálculos. As superfícies (001), dos metais Au e Pt e das fases intermetálicas AuSn e Pt Sn, simuladas neste trabalho apresentam um comportamento para a estrutura eletrônica semelhante àquele encontrado no caso do seio, porém, com intensidade muito maior, mostrando uma superfície mais reativa que a parte interna do material, em que os valores para o parâmetro centro de banda- d também apresentam valores ligeiramente menores que os encontrados para o seio destes.

A metodologia aplicada neste estudo se mostrou bastante eficiente para o propósito de realizar um estudo aprofundado das propriedades geométricas e eletrônicas das fases intermetálicas ordenadas. As informações aqui apresentadas ajudarão a compreender, por exemplo, como a estrutura eletrônica do material influi sobre alguns processos eletrocatalíticos de oxidação e adsorção de pequenas moléculas, como no caso das reações de hidrogênio e monóxido de carbono.

Capítulo 6

Perspectivas

A compreensão a nível microscópico das propriedades de materiais se torna cada vez mais importante para o desenvolvimento de materiais que respondam melhor às expectativas almejadas e com baixo custo, e ainda para a nanotecnologia que se apresenta como uma das áreas de pesquisa mais promissoras em estudo. Assim, como propostas de trabalhos futuros poderão ser desenvolvidas algumas etapas complementares no que diz respeito a caracterização teórica de fases intermetálicas ordenadas a partir da teoria DFT fazendo o uso de outras aproximações (por exemplo, LDA, meta-GGA) e diferentes funcionais de troca e correlação eletrônica (PBE, B3LYP, entre outros), ou até mesmo empregando outros formalismos de simulação computacional, métodos Hartree-Fock, semi-empíricos.

Uma outra possibilidade de estudo seria a utilização da metodologia apresentada neste trabalho para a caracterização de propriedades geométricas e da estrutura eletrônica de outros materiais de interesse na eletrocatalise de reações envolvidas em células a combustível.

As etapas de caracterização das fases intermetálicas realizadas neste trabalho são consideradas como um ponto de partida fundamental para o estudo teórico de reações de oxidação de moléculas sobre superfícies de materiais eletrocatalisadores. O estudo teórico dessas reações, em especial da oxidação de hidrogênio e monóxido de carbono, se apresenta como uma importante continuidade deste projeto de pesquisa, configurando-se como um estudo de grande interesse, em que se almejava a elaboração de uma base científica para a compreensão de processos eletrocatalíticos que ocorrem sobre superfícies das fases intermetálicas

ordenadas e outros metais. A Figura 27 representa uma superfície de platina com algumas moléculas de monóxido de carbono adsorvidas sobre esta.

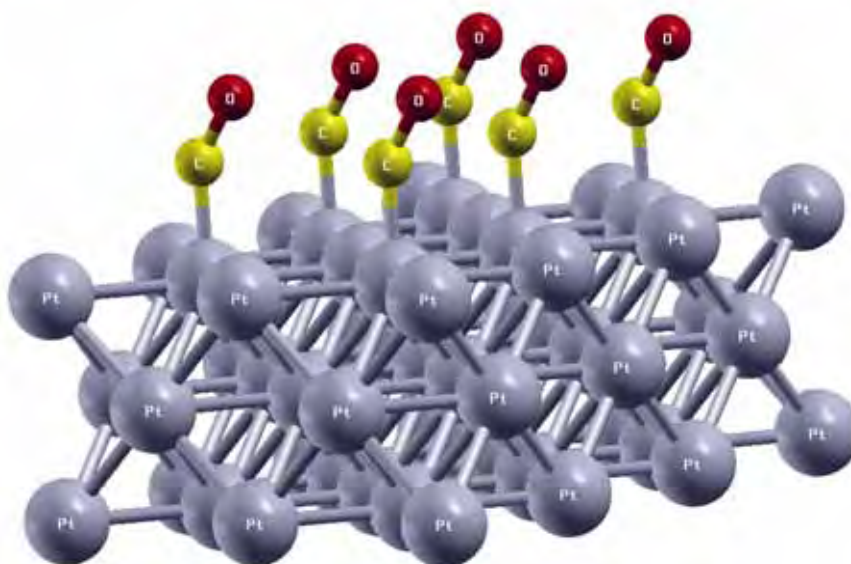


Figura 27: CO adsorvido sobre a superfície de Pt.

Uma estratégia científica para o estudo da eletrocatalise de reações é aplicar de modo integrado cálculos baseados na teoria DFT com outros artifícios matemáticos que levem em consideração os parâmetros eletroquímicos não abordados na DFT, a saber: o potencial de eletrodo e a carga da superfície do eletrodo. Um método sugerido recentemente por Schmickler e colaboradores (SANTOS, KOPER e SCHMICKLER, 2006; 2008), o método SKS, é uma aproximação matemática para se determinar quebras de ligações eletroquímicas e que pode ser utilizada para a elucidação de processos eletrocatalíticos em conjunto com os cálculos em DFT.

Além do mais, pode-se utilizar o programa computacional PWscf para explorar outras propriedades (mecânicas, elétricas, termodinâmicas) das fases intermetálicas ordenadas, uma vez que nem todas as propriedades destes materiais são bem compreendidas e poderiam ser elucidadas pelo emprego de métodos de simulação computacional utilizando a teoria DFT.

Capítulo 7

Produção científica

Os resultados gerados a partir do desenvolvimento deste trabalho de Dissertação de Mestrado permitiram que a produção científica descrita abaixo fosse obtida, através da submissão de artigo para ser publicado em periódico especializado e pela participação em congressos científicos, nacionais e internacionais.

- Artigos submetidos para publicação em periódicos:

PINTO, L.M.C.; ÂNGELO, A.C.D. Periodic DFT Studies on Intermetallic Phases of Au and Pt used as Electrocatalysts for Fuel Cells Reactions. *Electrochimica Acta*, *submitted*. 2009.

- Resumos expandidos publicados em anais de congressos:

PINTO, L.M.C.; ÂNGELO, A.C.D. Periodic DFT Studies on Intermetallic Phases of Au and Pt used as Electrocatalysts for Fuel Cells Reactions. In: 7th Spring Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2009, Szczyrk-Poland. Book of Abstracts - Recent Advances in Electrocatalysis and Photoelectrocatalysis, 2009. p. 94-94.

PINTO, L.M.C.; LIMA, V.B.; ÂNGELO, A.C.D. Electronic Structure Calculations for Pt-Sn Intermetallic Phases. In: 11th International Conference on Advanced Materials, 2009, Rio de Janeiro-Brazil.

PINTO, L.M.C.; LIMA, V.B.; ÂNGELO, A.C.D. Caracterização Estrutural de Fases Intermetálicas Ordenadas Pt-Sn por Cálculos de Primeiros Princípios. In: XV Simpósio Brasileiro de Química Teórica, 2009, Poços de Caldas-Brasil.

LIMA, V.B.; ÂNGELO, A.C.D.; PINTO, L.M.C. Aplicação de Métodos Computacionais no Estudo das Fases Intermetálicas Ordenadas Pt-Sn. In: XXI Congresso de Iniciação Científica da Unesp, 2009, São José do Rio Preto-Brasil.

Outros trabalhos ainda deverão ser submetidos para publicação em periódicos e para a apresentação em congressos como resultados desse estudo realizado.

Referências

ADAMSON, A.W.; GAST, A.P. **Physical Chemistry of Surfaces**. New York: Wiley, 1997.

ALAVI, A.; LOZOVOI, A.Y.; FINNIS, M.W. Pressure-induced isostructural phase transition in Al-rich NiAl allays, **Physical Review Letters**. v.83, p.979-982.1999.

ALIKHANI, M.E.; MINOT, C. A DFT Study of the Mechanism of the Spontaneous Activation of H₂ by Ni, Pd, Pt, and Pd₂. **Journal of Physical Chemistry A**, v.107, n.27, p.5352-5355, 2003.

ÂNGELO, A.C.D. Micro-produção de energia elétrica: solução para o Brasil? **Jornal da Ciência**, Brasil, v.2060, 2002a. Disponível em: <http://www.jornaldaciencia.org.br/Detalhe.jsp?id=3003>. Acesso em: 09 out. 2009.

_____. Célula Combustível de Etanol no Brasil. **Eco21**, Rio de Janeiro, p.34-35 2002b. Disponível em: <http://www.eco21.com.br/textos/textos.asp?ID=419>. Acesso em: 09 out. 2009.

ASKELAND, D.R. **The Science and Engineering of Materials**. Boston: PWS Publishing Company, 1994.

BECKE, A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Physical Review A**, v.38, n.6, p.3098-3100, 1987.

BECKE, A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **Journal of Chemical Physics**, v.98, p.5648-5652, 1993.

BEDEN, B.; LÉGER, J.M.; LAMY, C. Electrocatalytical oxidation of oxygenated aliphatic organic compounds at noble metal electrodes. In: BOCKRIS, J.O'M; CONWAY, B.E.; WHITE, R.E. (Org.) **Modern Aspects of Electrochemistry**. New York: Plenum Press, 1992. v.22, p.97.

BLIGAARD, T.; NØRSKOV, J.K. Ligand effects in heterogeneous catalysis and electrochemistry. **Electrochimica Acta**, v.52, p.5512-5516, 2007.

BLAS, Basic Linear Algebra Subprograms, níveis 1, 2 e 3. Disponível em: <http://www.netlib.org/blas/>. Acesso em: 09 out. 2009.

CAPELLE, K. **A bird's-eye view of density-functional theory**. In: Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica, Juiz de Fora: Editora Livraria da Física, 2002.

CASADO-RIVERA, E.; GAL, Z.; ÂNGELO, A.C.D.; LIND, C.; DISALVO, F.J.; ABRUÑA, H.D. Electrocatalytic oxidation of formic acid at an ordered intermetallic PtBi surface. **Chemphyschem**, v.04, n.2, p.193-199, 2003.

CASADO-RIVERA, E.; VOLPE, D.J.; ALDEN, L.; LIND, C.; DOWNIE, C.; VAZQUEZ-ALVAREZ, T.; ÂNGELO, A.C.D.; DISALVO, F.J.; ABRUÑA, H.D. Electrocatalytic activity of ordered intermetallic phases for fuel cell applications. **Journal of the American Chemical Society**, v.126, n.12, p.4043-4049, 2004.

CEPERLEY, D.M.; ALDER, B.J. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. **Physical Review Letters**, v.45, n.7, p.566-569, 1980.

CHAN, A.W.E.; HOFFMANN, R.; HO, W. Theoretical aspects of photonitiated chemisorption, dissociation and desorption of O₂ on Pt(111). **Langmuir**, v.8, p.1111-1119, 1992.

CHANG, SI.-C.; HO, Y.; WEAVER, M.J. Applications of real-time infrared spectroscopy to electrocatalysis at bimetallic surfaces. I. Electrooxidation of formic acid and methanol on bismuth-modified Pt(111) and Pt(100). **Surface Science**, v. 265, n.1-3, p. 81-94, 1992.

CLAVILIER, J.; FERNANDEZVEGA, A.; FELIU, J.M.; ALDAZ, A. Heterogeneous Electrocatalysis on Well Defined Platinum Surfaces Modified by Controlled Amounts of Irreversibly Adsorbed Adatoms .1. Formic-Acid Oxidation on the Pt (111) - Bi System. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.258, n.1, p.89-100, 1989.

CLIMENT, V.; HERRERO, E.; FELIU, J.M. Electrocatalysis of formic acid and CO oxidation on antimony-modified Pt(111) electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 44, p.1403-1414, 1998.

DOLL, K. CO adsorption on the Pt(111) surface: a comparison of a gradient corrected functional and a hybrid functional. **Surface Science**, v.573, p.464-473, 2004.

FEDORA Project, core 8. Disponível em: <http://www.projeto-fedora.org/>. Acesso em: 09 out. 2009.

FEIBELMAN, P.J. First-principles calculations of stress induced by gas adsorption on Pt(111). **Physical Review B**, v.56, n.4, p.2175-2182, 1997.

FFTW, Fastest Fourier Transform in the West, versão 3.2. Disponível em: <http://www.fftw.org/>. Acesso em: 09 out. 2009.

GCC, the GNU Compiler Collection, versão 4.3. Disponível em: <http://gcc.gnu.org/>. Acesso em: 09 out. 2009.

GIANNOZZI, P.; BARONI, S.; BONINI, N.; CALANDRA, M.; CAR, R.; CAVAZZONI, C.; CERESOLI, D.; CHIAROTTI, G.L.; COCCIONI, M.; DABO, I.; DAL-CORSO, A.; GIRONCOLI, S.; FABRIS, S.; FRATESI, G.; GEBAUER, R.; GERSTMANN, U.; GOUGOUSSIS, C.; KOKALJ, A.; LAZZERI, M.; MARTIN-SAMOS, L.; MARZARI, N.; MAURI, F.; MAZZARELLO, R.; PAOLINI, S.; PASQUARELLO, A.; PAULATTO, L.; SBRACCIA, C.; SCANDOLO, S.; SCLAUZERO, G.; SEITSONEN, A.P.; SMOGUNOV, A.; UMARI, P.; WENTZCOVITCH R.M. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v.21, n.39, 395502 (19pp), 2009. Disponível em: <http://www.quantum-espresso.org>. Acesso em: 09 out. 2009

GREELEY, J.; NØRSKOV, J.K.; MAVRIKAKIS, M. Electronic structure and catalysis on metal surfaces. **Annual Review of Physical Chemistry**, v.53, p.319-348, 2002.

HAMM, U.; KRAMER, D.; ZHAI, R.S.; KOLB, D.M. On the valence state of bismuth adsorbed on a Pt(111) electrode: an electrochemistry, LEED and XPS study. **Electrochimica Acta**, v.43, n.19-20, p.2969- 2978, 1998.

HAMMER, B.; NØRSKOV, J.K. Theoretical surface science and catalysis – calculation and concepts. **Advanced Catalysis**, v.45, p.71-129, 2000.

HERRERO, E.; CHRZANOWSKI, W.; WIECKOWSKI, A. Dual path mechanism in methanol electrooxidation on a platinum electrode. **Journal of Physical Chemistry**, v.99, p.10423-10424, 1995.

HERRERO, E.; LLORCA, M.J.; FELIU, J.M.; ALDAZ, A. Oxidation of formic acid on Pt(100) electrodes modified by irreversibly adsorbed tellurium. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.383, p.145-154, 1994.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, v.136, n.3B, p.B864-B871, 1964.

INNOCENTE, A.F.; ÂNGELO, A.C.D. Electrocatalysis of oxidation of hydrogen on platinum ordered intermetallic phases: Kinetic and mechanistic studies. **Journal of Power Sources**, v.162, p.151-159, 2006.

INNOCENTE, A.F.; ÂNGELO, A.C.D. Hydrogen oxidation on ordered intermetallic electrodes covered with CO. **Journal of Power Sources**, v.175, p.779-783, 2008.

JI, Z.; LI, J.-Q. Density functional study of CO oxidation on Pt and PtMo. **Chemical Physics Letters**, v.424, p.111-114, 2006.

KLEINMAN, L.; BYLANDER, D.M. Efficacious form for model pseudopotentials. **Physical Review Letters**, v.48, n.20, p.1425-1428, 1982.

KOHN, W.; SHAM, J.L. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, v.140, n.4A, p.A1133-A1138, 1965.

KOKALJ, A.; CAUSÀ, M. Periodic density functional theory study of Pt(111): surface features of slabs of different thicknesses. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v.11, p.7463-7480, 1999.

KOKALJ, A.; LESAR, A.; HODOSCEK, M.; CAUSÀ, M. Periodic DFT study of the Pt(111): A p(1x1) atomic oxygen interaction with the surface. **Journal of Physical Chemistry B**, v.103, n.34, p.7222-7232, 1999.

KOKALJ, A. Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale. **Computational Material Science**, v.28 p.155-168, 2003. Disponível em: <http://www.xcrysden.org/>. Acesso em: 09 out. 2009.

KORDESCH, K.; SIMADER, G. **Fuel Cells and Their Applications**. Weinheim: VCH, 1996.

LAPACK, Linear Algebra PACKage, versão 3.2. Disponível em: <http://www.netlib.org/lapack/>. Acesso em: 09 out. 2009.

LEE, C.; YANG, W.; PARR, R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**, v.37, n.2, p.785-789, 1988.

LEIVA, E.; IWASITA, T.; HERRERO, E.; FELIU, J.M. Effect of adatoms in the electrocatalysis of HCOOH oxidation. A theoretical model. **Langmuir**, v.13, n.23, p.6287-6293, 1997.

MARTIN, R.M. **Electronic Structure: Basic Theory and Methods**. Cambridge: Cambridge University Press, 2004.

MASSALSKI, T.B. **Binary Alloy Phase Diagrams**. ASM International: The Materials Information Society. v.03, 1990.

MOFFATT, W. G. **The Handbook of Binary Phase Diagrams**, New York: General Electric Co., 1976.

MONKHORST, H.J.; PACK, J.D. Special points for Brillouin-zone integrations. **Physical Review B**, v.13, n.12, p.5188-5192, 1976.

NOBEL PRIZE. Nobel Prize Laureates in Chemistry. 1998. Disponível em: http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1998/. Acesso em: 09 out. 2009.

PAYNE, M.C.; TETER, M.P.; ALLAN, D.C.; ARIAS, T.A.; JOANNOPOULOS, J.D. Iterative minimization techniques for ab-initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. **Reviews of Modern Physics**, v.64, n.4, p.1045-1097, 1992.

PERDEW, J.P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. **Physical Review B**, v.23, n.10, p.5048-5079, 1981.

PERDEW, J.P.; WANG, Y. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. **Physical Review B**, v.33, n.12, p.8800-8802, 1986.

PERDEW, J.P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. **Physical Review B**, v.33, n.12, p.8822-8802, 1986.

PERDEW, J.P.; WANG, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. **Physical Review B**, v.45, n.23, p.13244-13249, 1992.

PERDEW, J.P.; CHEVARY, J.A.; VOSKO, S.H.; JACKSON, K.A.; PEDERSON, M.R.; SINGH, D.J.; FIOLEHAIS, C. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. **Physical Review B**, v.46, n.11, p.6671-6687, 1992.

PERDEW, J.P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Physical Review Letters**, v.77, n.18, p.3865-3868, 1996.

PERDEW, J.P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Erratum: Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Physical Review Letters**, v.78, n.7, p.1396-1396, 1997.

PINTO, L.M.C.; ÂNGELO, A.C.D. Caracterização Cristalográfica das Fases Intermetálicas Ordenadas Pt-M. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v.26, n.2, p.89-93, 2007.

PINTO, L.M.C. **Obtenção e caracterização de fases intermetálicas ordenadas de platina como materiais promissores na eletrocatalise de reações envolvidas em células a combustível**. 2007. 52f. Monografia de Conclusão de Curso (Licenciado em Química) – Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Bauru, São Paulo, 2007.

PINTO, L.M.C.; SILVA, E.R.; CARAM, R.; TREMILOSI-FILHO, G.; ÂNGELO, A.C.D. Preparation and Characterization of Ordered Intermetallic Platinum Phases for Electrocatalytic Applications. **Intermetallics**, v.16, n.2, p.246-254, 2008.

PINTO, L.M.C.; INNOCENTE, A.F.; ÂNGELO, A.C.D. **unpublished results**, 2009.

PLETCHER, D.; SOLIS, V. A further investigation of the catalysis by lead ad-atoms of formic acid oxidation at a platinum anode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.131, p.309-323, 1982.

Quantum-ESPRESSO. **Pseudopotentials table**. Disponível em: <http://www.quantum-espresso.org/pseudo.php>. Acesso em: 09 out. 2009.

SANTEN, R.A. van. **Theoretical Heterogeneous Catalysis**, World Scientific Lecture and Course Notes in Chemistry. Singapore, 1991.

SANTOS, E.; KOPER, M.T.M.; SCHMICKLER, W. A model for bond-breaking electron transfer at metal electrodes. **Chemical Physics Letters**, v.419, p.421-425, 2006.

SANTOS, E.; KOPER, M.T.M.; SCHMICKLER, W. Bond-breaking electron transfer of diatomic reactants at metal electrodes. **Chemical Physics**, v.344, p.195-201, 2008.

SAUTHOFF, G. **Intermetallics**. Weinheim: VCH, 1995.

SMITH, S.P.E.; ABRUÑA, H.D. The Effects of the Electrolyte Identity and the Presence of Anions on the Redox Behavior of Irreversibly Adsorbed Bismuth on Pt(111). **Journal of Physical Chemistry B**, v.102, n.18, p.3506-3511, 1998.

SMITH, S.P.E.; ABRUÑA, H.D. Structural effects on the oxidation of HCOOH by bismuth modified Pt(111) electrodes with (110) monatomic steps. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.467, p.43-49, 1999.

SMITH, S.P.E.; BEN-DOR, K.F.; ABRUÑA, H.D. Structural effects on the oxidation of HCOOH by bismuth-modified Pt(111) electrodes with (100) monatomic steps. **Langmuir**, v.15, n.21, p.7325-7332, 1999.

SCHMIDT, T.J.; BEHM, R.J.; GRGUR, B.N.; MARKOVIC, N.M.; ROSS, P.N. Bi adsorption on Pt(111) in perchloric acid solution: A rotating ring-disk electrode and XPS study. **Langmuir**, v.2, n.19, p.4379-4386, 2000.

SCHMIDT, T.J.; STAMENKOVIC, V.R.; LUCAS, C.A.; MARKOVIC, N.M.; ROSS, P.N. Surface Processes and Electrocatalysis on the Pt(hkl)/Bi –Solution Interface. **Physical Chemistry-Chemical Physics**, v.3, p.3879-3890, 2001.

SZABO, A; OSTLUND, N.S. **Modern Quantum Chemistry**: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory. New York: Dover, 1996.

THOMAS, L.H. The calculation of atomic fields. **Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v.23, n.5, p.542-548, 1927.

VALCARCEL, A.; RICART, J.M.; CLOTET, A.; MARKOVITS, A.; MINOT, C.; ILLAS, F. Theoretical study of the structure of propene adsorbed on Pt(111). **Surface Science**, v.519, p.250-258, 2002.

VANDERBILT, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. **Physical Review B**, v.41, p.7892-7895, 1990.

VIANNA, J.D.M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. **Teoria quântica de moléculas e sólidos**: simulação computacional. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2004.

VIELSTICH, W. **Fuel Cells**: Modern Processes for the Electrochemical Production of Energy. London: Wiley, 1970.

WHITE, P.S.; RODGERS, J.R.; LE PAGE, Y. CRYSTMET: a database of the structures and powder patterns of metals and intermetallics. **Acta Crystallography B**, v.58, p.343-348, 2002.

WITTSTOCK, G.; STRUBING, A.; SZARGAN, R.; WERNER, G. Glucose oxidation at bismuth modified platinum electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.444, p.61-73, 1998.

ZHANG, L.; XIA, D. Electrocatalytic activity of ordered intermetallic PtSb for methanol electro-oxidation. **Applied Surface Science**, v. 252, p. 2191-2195, 2006.