

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JULIO DE MESQUITA
FILHO”**

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Vinícius Bertuzzo Lima

**METODOLOGIA COMPUTACIONAL BASEADA EM DFT, PARA COMPREENSÃO
DE PROCESSOS ELETRÓDICOS EM FASES INTERMETÁLICAS ORDENADAS.**

**BAURU
2014**

Vinícius Bertuzzo Lima

**METODOLOGIA COMPUTACIONAL BASEADA EM DFT, PARA COMPREENSÃO
DE PROCESSOS ELETRÓDICOS EM FASES INTERMETÁLICAS ORDENADAS**

Dissertação apresentada como requisito à 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.

**BAURU
2014**

Lima, Vinícius Bertuzzo.
Metodologia Computacional Baseada em dft, para
Compreensão de Processos Eletródicos em Fases
Intermetálicas Ordenadas. / Vinícius Bertuzzo Lima,
2014.92 f. il.

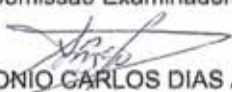
Orientador: Antonio Carlos Dias Ângelo

Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual
Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2014

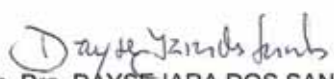
1. 1. Teoria do funcional da densidade. 2. fases
intermetálicas ordenadas. 3. metodologia
computacional. I. Universidade Estadual Paulista.
Faculdade de Ciências. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE VINICIUS BERTUZZO LIMA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 15 dias do mês de setembro do ano de 2014, às 14:00 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, Profa. Dra. JOELMA PEREZ do(a) Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, Profa. Dra. DAYSE IARA DOS SANTOS do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de VINICIUS BERTUZZO LIMA, intitulado "METODOLOGIA COMPUTACIONAL BASEADA EM DFT, PARA COMPREENSÃO DE PROCESSOS ELETRÔDICOS EM FASES INTERMETÁLICAS ORDENADAS". Após a exposição, o discente foi arguido 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


Profa. Dra. JOELMA PEREZ


Profa. Dra. DAYSE IARA DOS SANTOS

*Aos meus amados pais, Solange e Claudinei, e
Irmãos, Guilherme e Fabrício.*

AGRADECIMENTOS

A Deus.

Ao Professor, orientador e grande amigo, Dr. Antonio Carlos Dias Ângelo, que contribuiu para a produção desta dissertação.

À minha família que acreditou muito ou duvidou tanto que serviu de motivação à concretização deste trabalho. Em especial ao meu pai, Claudinei, que me ajudou e financiou cada passo deste trabalho, a minha mãe que sempre insistiu e me pressionou, impulsionando-me ao meu limite.

À minha amada namorada, Jéssica, pelo amor, carinho e compreensão nos momentos de ausência.

Aos meus amigos que aliviaram em muito a pressão sofrida. Vinicius, Geovane, Welinton, Heber, Adabiana, Aline e Aline.

Aos colegas de laboratório que me ajudaram a produzir este trabalho e pelo companheirismo, Franciele, Barbara, Lucas, Cassio, Karina, Ana e, principalmente, ao Leandro.

Este trabalho só foi possível devido ao apoio creditado por todos acima citados e por aqueles que, de forma direta ou indireta, ajudaram no desenvolvimento desta pesquisa, mesmo que ainda não citados.

RESUMO

A compreensão dos mecanismos de reação eletroquímicas é de suma importância para o desenvolvimento científico. Aplicando a metodologia computacional DFT, é possível, através dos resultados gerados, obter informações que facilitarão esse entendimento. A metodologia empregada neste trabalho simulou sistemas com os materiais à base de platina pura e um grupo especial de ligas conhecido como fases intermetálicas ordenadas com objetivo de compreender a oxidação do metanol. Em um primeiro momento, foram determinados, através de simulações computacionais, os ajustes da superfície de platina, superfície da fase intermetálica ordenada de platina e antimônio e, por fim, a molécula de metanol, separadamente, para definição da geometria espacial e energia total de cada um desses. Em um segundo momento, uniram-se os componentes simulando a etapa de adsorção gerando dados conformacionais e de energia do sistema. Determinou-se qual a via de adsorção preferencial em superfícies Pt(111), e, por fim, usando a superfície intermetálica PtSb(11 $\bar{2}$ 0), determinou-se influência dos sítios do material para a etapa de adsorção, bem como a geometria inicial predominante. Esta parte do estudo também serviu para comparar o desempenho do material frente à platina pura. Concluiu-se que a molécula quase não apresenta preferência para uma via de adsorção, podendo, portanto, haver a adsorção pelo oxigênio ou carbono. Os sítios ativos do material determinam a geometria inicial da adsorção. O metanol adsorve-se via carbono ou oxigênio quando há sítios ativos em número exato às necessidades de cada via, pois existe consenso de que o número exato de sítios influencia no mecanismo reacional. A forma de topo é favorecida quando a via de adsorção é realizada pelo oxigênio, já o arranjo em ponte é encontrado com maior facilidade na adsorção do carbono. Isso influi diretamente na força com que a molécula se adsorve à superfície e pode ser determinante para a eficiência do sistema. A metodologia mostrou-se eficaz para elucidação de fenômenos que não são observáveis com as técnicas experimentais.

Palavras-Chave: Teoria do funcional da densidade, metanol, fases intermetálicas ordenadas, metodologia computacional.

ABSTRACT

The understanding of the reaction mechanisms involved in electrochemical devices is essential for its development. Applying the DFT computational methodology it is possible through data generated to obtain information that will facilitate such understanding. The methodology used in this study simulated systems with materials based on pure platinum and a special group of alloys known as ordered intermetallic phases compared to methanol. At first were determined through computer simulations the settings of the electrochemical system components separately in order to define the spatial geometry and total energy of each. In a second moment, the components were joined up simulating the adsorption step generating geometric and energetic data. It was determined that the preferred route of the adsorption of Pt (111) surface. And finally, using the intermetallic PTSB surface (11 $\bar{2}$ 0), it was determined the influence of the material sites for the adsorption step, as well as the prevailing initial geometry of the system. This part of the study was also used to compare the performance of the material company to the pure platinum. It was concluded that the molecule has a mild preference for the route of oxygen. The number of active sites of the material determine the initial geometry of adsorption. Methanol is adsorbed via carbon or oxygen when there is active sites on the exact needs of each route, as there is consensus that the exact number of sites influences the reaction mechanism. The top-shape is favoured when the route is carried by oxygen adsorption; the bridge-shape arrangement is easily found when the adsorption occurs via carbon. These arrangements influence directly the strength that the molecule adsorbs to the surface. Such strength might be crucial to the efficiency of the system. The methodology was effective to elucidate phenomena that are not observable by using experimental techniques.

Keywords: Density Functional Theory, methanol, ordered intermetallic phases, computational methodology

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: ETAPAS DO PROCESSO ELETRÓDICO	3
FIGURA 2: CÉLULA CÚBICA DE FACE CENTRADA DE PLATINA.	10
FIGURA 3: POSSÍVEIS MECANISMOS DA OXIDAÇÃO DE METANOL EM PLATINA.	11
FIGURA 4: CÉLULA HEXAGONAL COMPACTA DO INTERMETÁLICO <i>PtSb</i>	14
FIGURA 5: SUPERFÍCIE HEXAGONAL $11\bar{2}0$	14
FIGURA 6: EXEMPLO DE INPUT PARA O SISTEMA ASE.....	27
FIGURA 7: GRÁFICO DE DETERMINAÇÃO DO PARÂMETRO DE REDE.....	31
FIGURA 8: REPRESENTAÇÃO DE CAMADAS EM UMA SUPERFÍCIE.	32
FIGURA 9: AJUSTE PARA O NÚMERO DE CAMADAS DAS SUPERFÍCIES.....	33
FIGURA 10: NORMALIZAÇÃO DO PARÂMETRO PW	34
FIGURA 11: MOLÉCULA DE METANOL OTIMIZADA	36
FIGURA 12: SUPERFÍCIE DA FASE INTERMETÁLICA ORDENADA <i>PtSb</i> EM 4 CAMADAS	37
FIGURA 13: SISTEMA SUBSTRATO-ADSORBATO, PARA SIMULAR A ADSORÇÃO	38
FIGURA 14: CONFIGURAÇÕES GEOMÉTRICAS POSSÍVEIS PARA A ADSORÇÃO	39
FIGURA 15: OBTENÇÃO DO PARÂMETRO DE REDE EM <i>Pt</i> (CFC)	42
FIGURA 16: OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS DE REDE EM <i>PtSb</i> (HC)	43
FIGURA 17: PLANO (111) PARA UM CRISTAL CUBICO	45
FIGURA 18: ADSORÇÃO À SUPERFÍCIE <i>Pt</i> (111) VIA ÁTOMO DE CARBONO. NÃO OTIMIZADO ..	47
FIGURA 19: ADSORÇÃO À SUPERFÍCIE <i>Pt</i> (111) VIA ÁTOMO DE CARBONO. OTIMIZADO	48
FIGURA 20: ADSORÇÃO À SUPERFÍCIE <i>Pt</i> (111) VIA ÁTOMO DE OXIGÊNIO. NÃO OTIMIZADO. .	49
FIGURA 21: ADSORÇÃO À SUPERFÍCIE <i>Pt</i> (111) VIA ÁTOMO DE OXIGÊNIO. NÃO OTIMIZADO. .	50
FIGURA 22: ADSORÇÃO EM TOPO DE METANOL VIA CARBONO EM <i>PtSb</i>	56
FIGURA 23: ADSORÇÃO EM PONTE DE METANOL VIA CARBONO EM <i>PtSb</i>	56
FIGURA 24: ADSORÇÃO EM PONTE MODIFICADO DO METANOL VIA CARBONO EM <i>PtSb</i>	57
FIGURA 25: ADSORÇÃO EM TOPO DE METANOL VIA OXIGÊNIO EM <i>PtSb</i>	57
FIGURA 26: ADSORÇÃO EM PONTE DE METANOL VIA OXIGÊNIO EM <i>PtSb</i>	58
FIGURA 27: ADSORÇÃO EM PONTE MODIFICADO DO METANOL VIA CARBONO EM <i>PtSb</i>	58
FIGURA 28: ADSORÇÃO E ABSTRAÇÃO DE UM HIDROGÊNIO PARA O METANOL	64
FIGURA 29: RADICAL METOXI ADSORVIDO A SUPERFÍCIE	65
FIGURA 30: SCRIPT DE ALIMENTAÇÃO DO SISTEMA ASE.....	77

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: CRISTALOGRAFIA DOS SÓLIDOS SIMULADOS.	31
TABELA 2: VALORES NORMALIZADOS	35
TABELA 3: RESULTADO DO AJUSTE DO PARÂMETRO DE REDE E COMPARAÇÃO COM A METODOLOGIA EXPERIMENTAL	45
TABELA 4: RELAÇÃO DOS DADOS DE ENERGIA E REPULSÃO PARA CADA VIA DE ADSORÇÃO (NOTA DE RODAPÉ OS *)	50
TABELA 5: VARIAÇÃO DE DISTÂNCIA ENTRE OS SISTEMAS INICIAIS E OTIMIZADOS PARA AS VIAS DE ADSORÇÃO.	52
TABELA 6: COMPARATIVO ENTRE O METAL PURO E A FASE INTERMETÁLICA ORDENADA.....	54
TABELA 7: DADOS DE ENERGIA E DISTÂNCIAS DOS SEIS POSSÍVEIS SISTEMAS.	59

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASE – Atomic Simulation Environment

DFT – Density Functional Theory

GGA – Generalized Gradient Approximation

GTK – Gimp Toolkit

PW – Plane Waves

Numpy – Numeric Python

SCiPy – Scientific Python

LISTA DE SÍMBOLOS

$\hat{H}$ – Hamiltoniano que representa a energia total de um sistema

Ψ – Função de onda

E – Energia cinética

$\hat{T}_n$ – Energia cinética dos núcleos

$\hat{T}_e$ – Energia cinética dos elétrons

$\hat{V}_{ee}$ – Energia Potencial de Repulsão dos elétrons

$\hat{V}_{ne}$ – Energia potencial de Atração entre núcleos e elétrons

$E(\rho)$ – Densidade Eletrônica

$\hat{T}_e(\rho)$ – Energia cinética das partículas ρ que interagem no sistema

$\hat{U}_{ee}(\rho)$ – Interação entre elétrons

$\hat{V}_{ne}(\rho)$ – Energia Potencial entre as partículas ρ

v - Potencial

$E(\rho^0)$ – Estado de densidade eletrônica fundamental

F_{HK} – Funcional de Hohenberg-Kohn

$\rho(r)$ – Posição das partículas ρ

$\vartheta(r)$ – Energia potencial em função das posições

$N(\rho)$ – Número de partículas do sistema

$E_{xc}(\rho)$ – Funcional de Troca e Correlação Eletrônica

$T_0(\rho)$ – Representação da energia cinética

μ – multiplicadores de Lagrange

E_{xc}^{GGA} – Pseudopotencial GGA

PBE – Funcional e Pseudo potencial do tipo PBE

$E_{xc}(\rho)$ – Pseudopotencial global

Sumário

CAPÍTULO 1	1
1. Introdução	1
1.1 Eletrocatalise	1
1.2 Oxidação	4
1.3 Adsorção	8
1.4 Eletrocatalisador de Platina	9
1.5 Platina e a fase intermetálica ordenada	11
1.6 Procedimento computacional	15
1.6.1 Computação Teórica e os muitos corpos	15
1.6.2 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	17
1.6.3 As soluções de Kohn-Sham	20
1.6.4 Funcionais e o Pseudo – Potencial	22
1.7 Ab-initio, DFT e o sistema eletrocatalítico	24
 CAPÍTULO 2	 25
Objetivos	25
 CAPÍTULO 3	 26
3. Metodologia Computacional DFT: Sistema ASE/Jacapo	26
3.1 Simulações	26
3.2 Modelagem dos materiais	28
3.3 Componentes	35
3.4. Análise dos resultados	39

CAPÍTULO 4	42
4. Resultados e Discussão	42
4.1 Parâmetro de rede.....	42
4.2 Vias de adsorção.....	45
4.3 Comparativo entre PtSb e a Pt pura	53
 CAPÍTULO 5	 62
Conclusões	62
 CAPÍTULO 6	 63
Perspectivas Futuras	64
Bibliografia.....	66
 APÊNDICE.....	 74
A. Instalações e Configurações	74
B. Scripts de cálculo	77

CAPÍTULO 1

“O conhecimento torna a alma jovem e diminui a amargura da velhice. Colhe, pois, a sabedoria. Armazena suavidade para o amanhã.” – Leonardo da Vinci.

1. Introdução

1.1 Eletrocatalise

As transformações eletroquímicas em sua natureza são reações químicas heterogêneas, que, entre inúmeros outros fenômenos, propiciam a transferência de carga de um reagente a um substrato. Para tanto é necessário que a energia do elétron no reagente seja igual à energia no nível de Fermi do substrato metálico. Sistemas em que se tem um metal livre imerso em soluções redox em equilíbrio, comumente, possuem uma conformação energética favorável a essa transferência. Entretanto, na oxidação de combustíveis ou na redução do gás oxigênio, normalmente, não se encontra a ocorrência da transferência de carga entre o reagente e o substrato metálico de forma espontânea, pelo fato de estas serem fortemente irreversíveis, ocorrendo apenas, pela energia que outros meios externos fornecem ao sistema (GONZALEZ, 2000).

Para acelerar a reação e por consequência deslocar o equilíbrio químico, obviamente, pode-se utilizar do aumento de temperatura do sistema, motivo pelo qual muitos sistemas eletroquímicos encontram-se em meio a altas temperaturas. Essa configuração de temperatura não favorece a aplicabilidade de dispositivos com esse mecanismo de funcionamento, entretanto, se o substrato metálico tem a capacidade de adsorver o reagente, aumentam-se as chances de haver um sistema energeticamente favorável à transferência de carga, sob condições muito mais amenas (temperaturas próximas da temperatura ambiente), podendo inclusive ocorrer espontaneamente. A oxidação de combustíveis é uma forma de gerar energia elétrica, para tanto, muitos dispositivos que propiciam tal transformação dependem da

capacidade do material em promover o fenômeno de adsorção e consequente transferência de carga da molécula à superfície. Alguns materiais, por possuírem tais características, são classificados como materiais eletroquimicamente ativos, embora haja um grupo especial de materiais que transforma as substâncias químicas a eles adsorvidos, mas com uma energia menor. Estes materiais são os eletrocatalisadores. A platina pura e ligas, intermetálicos e até nanopartículas, derivados desse metal, são alguns dos eletrocatalisadores mais promissores cientificamente. (GONZALEZ, 2000).

Muitas vezes só se tem a oxidação do combustível, se o material do substrato for um material eletrocatalisador, pois em sua presença a transformação ocorre em uma energia menor que o normal, podendo inclusive tornar-se uma transformação espontânea, o que motiva as pesquisas científicas para o desenvolvimento de materiais eletrocatalisadores. (GONZALEZ, 2000). Um processo eletrocatalítico, de forma resumida, pode ser definido como a transformação química inerente à interação entre moléculas (adsorbatos) e uma superfície sólida (substrato) eletroquimicamente ativada. O processo todo, de forma completa, possui várias etapas, não obstante, cientificamente, ainda não se tem a real compreensão destas, pois as técnicas experimentais não são capazes de explicar as modificações estruturais e energéticas em nível atômico-molecular. Entretanto, atualmente, com a inserção das técnicas teóricas, vêm-se aprimorando modelos que melhor explicam os mecanismos reacionais das transformações químicas, evoluindo a compreensão do processo eletródico. (BRAUNCHWEIG, HIBBITTS, *et al.*, 2013).

O processo eletródico, em sua natureza, é uma reação química que conta com um parâmetro adicional conhecido como potencial. Pode-se refinar a compreensão do processo eletródico, conhecendo-se as etapas que o formam, que, em sua natureza determinam a transformação química. A Figura 1 e o fluxograma anexo mostram, de forma esquematizada, o processo eletródico.

Na primeira etapa, próximo à superfície, haverá ao menos uma molécula que, em caso de existir um sítio superficial ativo, poderá se adsorver. A adsorção pode ser física ou química, dependendo do sistema. Uma vez adsorvido, em caso de uma adsorção química, se a energia do elétron da molécula for igual ao nível de Fermi do material eletrocatalisador, ocorrerá a transferência de carga e se dará início à reação química inerente ao sistema.

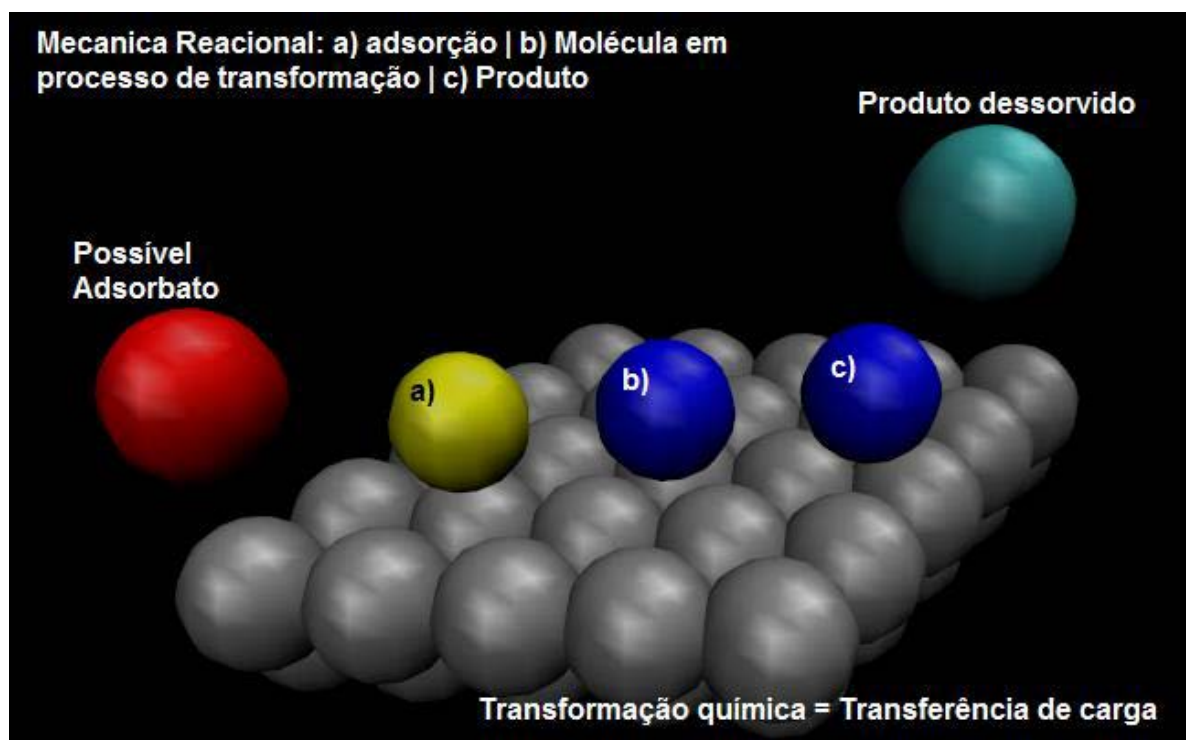
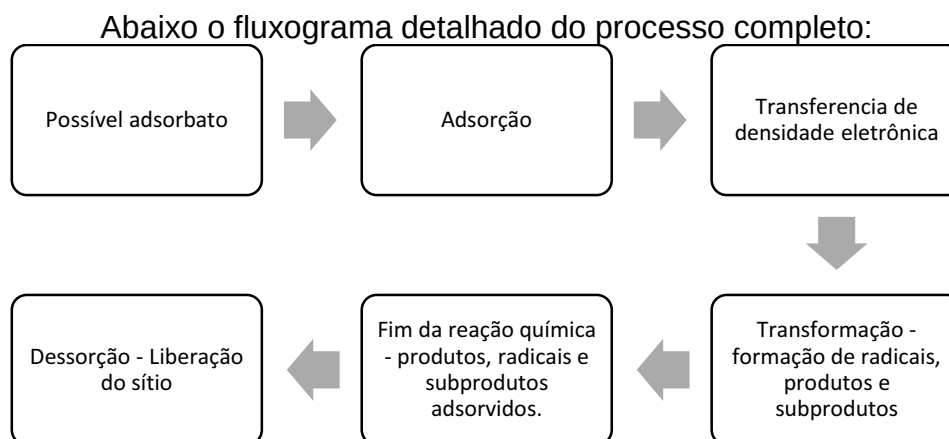


Figura 1: Etapas do processo eletroquímico – a) Molécula adsorvida, podendo haver transferência de carga ou não | b) Transformação química da molécula, caso tenha havido transferência de carga | c) Produto formado ainda adsorvido.



Este trabalho tem por foco a reação de oxidação do metanol, em superfícies eletrocatalisadoras (substrato) à base de platina pura ou derivados. A motivação para a escolha desse sistema será detalhada nas sessões à frente, bastando, aqui, salientar que estes componentes servirão à modelagem para outros sistemas com combustíveis e materiais diferentes.

Uma vez encerrada a oxidação do metanol, haverá moléculas de CO que estarão ligados aos sítios ativos da superfície eletrocatalisadora. Estas espécies químicas não se dessorvem facilmente da superfície, entretanto, na hipótese de haver

dessorção de todas as espécies, o sítio, ou os sítios, ficam novamente ativos para um ciclo novo de transformação, entretanto, ainda assim, todo esse processo é dependente de um potencial, pois será esta a energia que formará determinadas espécies. (ADAMSON e GAST, 1997, p. 720 – 722; BRAUNCHWEIG, HIBBITTS, *et al.*, 2013).

Existem materiais que propiciam a adsorção, mas a energia do sistema de que fazem parte não é suficiente para propiciar uma transformação química como uma oxidação. Estes materiais não são eletroquimicamente ativos, entretanto, não são eletrocatalisadores. Existem, porém, alguns materiais que são ativos, mas a reação não obtém uma eficiência satisfatória, fato que impede a aplicação desses materiais em certos dispositivos eletroquímicos. Para que a energia do sistema seja minimizada atingindo uma configuração energética favorável, promovendo uma reação eficaz, é necessário o uso de um eletrocatalisador, daí a motivação da compreensão mais elevada dos mecanismos de reação e dos materiais que constituem um sistema eletroquímico.

A eletrocatalise, é um dos ramos mais estudados dentro da eletroquímica, entretanto, ainda sim, é o que apresenta uma teoria menos completa. Isso se dá pela incapacidade de as técnicas experimentais atingirem um nível de compreensão dos eventos em escala atômico-molecular como já descrito anteriormente. As etapas determinam qual produto se formará ou qual caminho que um processo deve tomar, será uma das etapas que realmente definirá esse caminho e, conseqüentemente, todo o processo. Nesse contexto, a dinâmica do processo eletródico é, em muito, resultado do que ocorre durante a etapa de adsorção, pois esta forma as configurações de geometria e energia para o processo se iniciar.

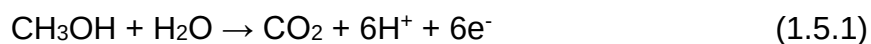
1.2 Oxidação

Obviamente, além da molécula combustível, o material eletrocatalisador influencia na eficiência do processo eletródico, no entanto, essa característica é muito obscura à ciência, por não se ter detalhamentos, em nível atômico molecular, do mecanismo reacional. Sabe-se que há uma correlação entre a química da molécula e a estrutura do sólido, mas não se tem ideia precisa sobre como essa interação ocorre e muito menos quais mecanismos químicos regem tal reação.

Mesmo que seja possível o tratamento matemático e o entendimento da taxa com que as moléculas se adsorvem ao substrato, não há informações sobre a geometria dos corpos e da exata energia do sistema e, portanto, não há entendimento do processo eletródico em si. Nessa configuração substrato-adsorbato inicial, encontrada na etapa de adsorção, é que se inicia o mecanismo reacional, e, dessa forma, se é essencial à compreensão do processo eletródico, o entendimento dessa etapa. Nesse contexto, contribui-se, ao entendimento do processo, uma modelagem sistemática da etapa de adsorção.

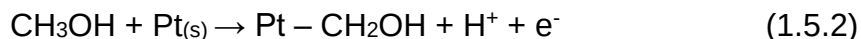
Por meio das técnicas DFT, ao se simular um sistema eletrocatalítico, com eletrodos de platina e sua fase intermetálica, frente ao processo de oxidação do álcool, torna-se possível gerar dados aprofundados sobre a etapa da adsorção, podendo tais resultados ser usados para solucionar os problemas da falta de teoria na área. De modo geral, compreender a decomposição do metanol trará grande contribuição para desenvolver o campo científico da eletrocatalise. Existem trabalhos significativos como (GRELLEY, NØRSKOV e MAVRIKAKIS, 2002; JIUNJUN, ZHONG-SHENG e HAIJIANG WA, 2006), entre outros, que mostram como essa técnica pode ser usada, bem como sua relevante contribuição. Para demonstrar melhor as características deste trabalho, será discutida, com base em alguns trabalhos de adsorção, que, tratam de detalhes da energia de ligação ou mecanismo reacional e que foram feitos em sistemas parecidos ou comparáveis com os da presente pesquisa, a oxidação do metanol.

A oxidação completa desse álcool é apresentada através da seguinte reação:



(BURSTEIN , BARNETT, *et al.*, 1997)

Entretanto, para a obtenção dos produtos, a transformação passa por etapas que ainda não são caracterizadas cientificamente. Em BURSTEIN , BARNETT, *et al.*, 1997 conclui-se que a oxidação do metanol inicia-se pela etapa de adsorção, prevista como:



Onde observa-se a quebra da ligação C – H, depois da adsorção com a platina, sugerindo que a adsorção do metanol se dá pela ligação de C no sítio da Pt. No trabalho BURSTEIN, BARNETT, *et al.*, 1997, observou-se que a adsorção da platina é mais facilitada nos sítios do material, do que em comparação com possíveis degraus ou defeitos do mesmo, sugerindo que existe forte correlação entre o mecanismo reacional e a configuração dos corpos. Outro dado importante é que foram necessários potenciais mais altos para que a total oxidação do metanol fosse alcançada, levando a concluir que a energia de adsorção do adsorbato com o substrato é muito elevada.

Em IWASITA, 2002 foi realizado o levantamento das espécies adsorvidas, por meio da técnica computacional de FTIR, tendo sido utilizada a superfície (111) da Pt, entre outras. Foi concluído que devido a oxidação do metanol ser uma reação lenta, se comparado, por exemplo, com reações de hidrogênio, as espécies formadas durante o processo apresentam grande estabilidade. Outro fator importante, foi o surgimento da espécie CH₂, em um sobrepotencial menor, sugerindo que a primeira quebra de ligação se deu entre o C e o H. A superfície (111) apresentou maior atividade, em comparação com (110), indo ao encontro da ideia de que um maior número de sítios da superfície (111) eleva a facilidade da etapa de adsorção. Para platina, conclui-se que existe, preferencialmente, a oxidação de espécies adsorvidas, e não a oxidação direta do metanol, reforçando o contexto de que há um mecanismo complexo para a total oxidação do álcool.

No trabalho de OLIVEIRA NETO, LINARDI e GONZALEZ 2003, foram obtidos dados referentes as atividades em ligas de platina em comparação com a platina pura. Foi concluído que, do ponto de vista científico, o mecanismo reacional depende das espécies adsorvidas, mas não foi determinado o processo reacional completo.

Em KUA e GODDARD, 1999, foi calculada energia de formação das possíveis espécies da oxidação do metanol, para tanto, fez-se uso de técnicas computacionais ab-initio, ainda que diferentes deste presente trabalho. Conclui-se que a espécie CH₂OH forma-se preferencialmente à espécie CH₃O, sugerindo que há maior facilidade na quebra da ligação C – H, em comparação a ligação O – H, levando ao entendimento de que a adsorção preferencial se dá via carbono.

Resultado semelhante foi obtido no trabalho de YASUYUKI, MENG-SHENG e CABRERA, 2000. Fez-se uso de técnica computacional quântica, *Amsterdam density functional (ADF)*, técnica semelhante ao DFT, usado neste presente trabalho, para determinar o mecanismo reacional. Os materiais eletrocatalisadores, no entanto, são clusters de Pt pura e outros metais, bem como o ferramental teórico ser baseado em outros algoritmos computacionais. Entretanto, a título de comparação, foi possível determinar a existência de dois possíveis caminhos para a oxidação completa do metanol, sendo estes, dependentes do modo como ocorre a adsorção. Devido aos valores das energias de adsorção, foi concluído que existe preferência para uma adsorção via átomo de carbono, mas não se descarta o mecanismo reacional iniciado pela adsorção via oxigênio.

É importante, contudo, definir que nos trabalhos acima citados e discutidos, não se exclui a possibilidade de haver a adsorção via oxigênio, mostrando inclusive possibilidade de haver tal fenômeno, apenas se sugere maior facilidade pela adsorção via carbono, inclusive, existe referências científicas significativas, que salientam a adsorção via oxigênio.

Em 1993 foi proposto por Françoise Delbecq, Philippe Sautet, no trabalho DELBECQ e SAUTET, 1993, um estudo teórico sobre a adsorção e oxidação do formaldeído, espécie formada pela decomposição do metanol. O trabalho consiste na modelagem semi-empírica em sistemas onde as estruturas, a base de platina, são clusters e superfícies. As simulações foram realizadas por meio de cálculos do tipo *Hückel estendidos*. O procedimento, mostrou a diferenciação dos resultados obtidos entre os dois materiais, com base, na intensidade das energias de ligação e nas geometrias do adsorbato.

Já em 2000, no trabalho GOMES e J. GOMES, 2000, foi calculada, através de simulações computacionais baseadas em DFT, na Pt(111) e outras, a adsorção e decomposição do grupo formil, também gerado como espécie na decomposição do metanol. E em ambos os trabalhos as espécies formadas foram consideradas extremamente estáveis, o que sugere que a quebra da ligação O – H no metanol ocorra em consequência da adsorção via oxigênio.

Por meio do uso de DFT, no trabalho GRELLEY, NØRSKOV e MAVRIKAKIS, 2002, foi simulada em Pt(111) oxidação do metanol, para se obter resultados referentes à termocinética do mecanismo reacional, bem como, as barreiras de energia de ativação das transformações químicas. Alguns resultados merecem ser

melhor discutidos em comparação com os dados obtidos no presente trabalho. Admitiu-se a existência das duas vias de adsorção, entretanto, baseado em estudos termocinéticos, os autores decidiram simular o processo de decomposição, definindo que a etapa de adsorção ocorresse via átomo de oxigênio, e, conseqüentemente, a primeira quebra de ligação se daria entre o O e o H do grupo hidroxila.

Da oxidação do metanol, os autores de GREELEY, NØRSKOV e MAVRIKAKIS, 2002, concluíram que devido às baixas barreiras de energia para a formação de três espécies (metóxi, formaldeído e formil), existe uma dificuldade muito grande em isolá-las experimentalmente, o que motiva a busca de ferramental computacional. Por fim os estudos levaram a um mecanismo que explica a formação de CO, este, um conhecido veneno para a superfície de Pt.

De todos os trabalhos citados e discutidos, conclui-se que, em platina, sempre haverá como intermediário de reação, o monóxido de carbono, e, este por sua vez promove a passivação do material. Também, nos trabalhos experimentais, ainda que, fundamentais e essenciais à evolução científica, não promovem o entendimento dos mecanismos possíveis para a decomposição do metanol, e, devem ser auxiliados por ferramental computacional para que se possa aprimorar o entendimento dessas reações.

1.3 Adsorção

A compreensão do processo eletródico e a explicação dos mecanismos reacionais da oxidação do metanol, dependem de um profundo conhecimento de suas etapas. Sendo a etapa de adsorção muito importante nesse contexto, pois é nessa etapa que se tem a configuração geométrica e o início da alteração de densidade eletrônica, a qual, por sua vez, desequilibra o estado original da molécula combustível e, assim, se dá o início a todo o processo de oxidação.

A etapa de adsorção caracteriza todo mecanismo reacional da transformação química, pois é, nessa etapa que se encontra a configuração espacial dos corpos (átomos) envolvidos. Essa etapa, para o caso específico do metanol e para muitas outras moléculas, combustíveis ou não, apresenta a peculiaridade de ocorrer de formas diferentes, formas estas determinadas pelo átomo da molécula que se liga à superfície. O átomo do combustível (adsorbato) que interage ou interagem com um

ou mais sítios ativos da superfície, sofrerá a quebra de ligação com o Próton (H^+), efeito induzido pela transferência de carga da molécula para a superfície. Em outras palavras, este átomo determinará a *via de adsorção*.

Desde a etapa de adsorção até a dessorção dos produtos desse processo, várias transformações ocorrerão e, a natureza energética e estrutural do sistema todo, será alterado. Porém, as transformações intermediárias, entre as etapas, são desconhecidas, fato que constitui a uma lacuna científica relevante.

A adsorção pode ser realizada de dois modos, uma física e outra, química. A forma física se dá através de ligações de *van der waals*, sendo essa forma também conhecida como *fisissorção*. A adsorção química é a interação química, conhecida também como *quimissorção*, a qual corresponde a uma forma mais estável, já que a ligação da molécula com a superfície forma uma ligação química forte, usualmente a ligação covalente. Para uma explicação breve, a adsorção física é mais fraca, porém tem um grande alcance, em outras palavras, a distância entre a molécula e a superfície é relativamente grande, já a entalpia de adsorção gira em torno 20 kJmol^{-1} . (ATKINS e PAULA, 2006, p. 916 - 918)

A adsorção, química ou física, será a partir daqui, definida como uma relação entre um material (adsorvente ou substrato) e uma molécula (adsorbato). A ligação entre o adsorbato e o adsorvente para as quimissorções apresentam entalpia por volta dos 200 kJmol^{-1} . Essa ligação química tende a maximizar o número de coordenação do substrato e minimizar, devido à força da ligação, a distância entre os componentes do sistema. O fenômeno de adsorção tende a ser exotérmico, havendo casos excepcionais em que a variação da entalpia (ΔH) é positiva, nos quais essa característica é resultado de uma grande mobilidade do adsorbato. (ADAMSON e GAST, 1997, p. 390 - 392).

1.4 Eletrocatalisador de Platina

Um sistema de grande interesse eletroquímico é a oxidação do metanol em platina (GREELEY e MAVRIKAKIS, 2002). O metanol é uma molécula interessante, pois se trata do álcool mais simples, portanto, o grau de facilidade para estudá-lo é proporcional à sua complexidade, fato exposto que aumenta a probabilidade de compreensão teórica dos sistemas em que tal álcool faça parte.

A platina é muito estudada e de comprovada eficiência como eletrocatalisador, tanto experimentalmente (IWASITA e PASTOR, 1994; HERRERO, CHRZANOWSKI e WIECKOWSKI, 1995; MELLO e TICIANELLI, 1997; MARKOVIC, GRGUR e ROSS, 1997; SCHMIDT, BEHM, *et al.*, 2000) quanto em estudos teóricos (KOKALJ e CAUSÀ, 1999; KOKALJ, LESAR, *et al.*, 1999; WATWE, CORTRIGHT, *et al.*, 2001; DAVIES, NIELSEN, *et al.*, 2004; SANTOS-ÁLVAREZ, ALDEN, *et al.*, 2009; KEITH e JACOB, 2010), embora, ainda sim, apresente passivação (envenenamento) de sua superfície, fator limitante de sua aplicabilidade (BEDEN, LÉGER e LAMY, 1992). A platina tem sua célula unitária representada na Figura 2, possui aproximadamente 3,92 Å de aresta para sua célula unitária e sua cristalografia apresenta uma estrutura cúbica de face centrada (cfc) (WHITE, RODGERS e LE PAGE, 2002), sendo, portanto, a superfície (111) de maior densidade de sítios (TRIPKOVÍČ, SKÚLASON, *et al.*, 2010). A Pt₇₈ tem sua configuração eletrônica finalizada em $4f^{14} 5d^8 6s^2$, variando para o estado eletrônico $4f^{14} 5d^9 6s^1$ (ATKINS e JONES, 2001, p. 678).

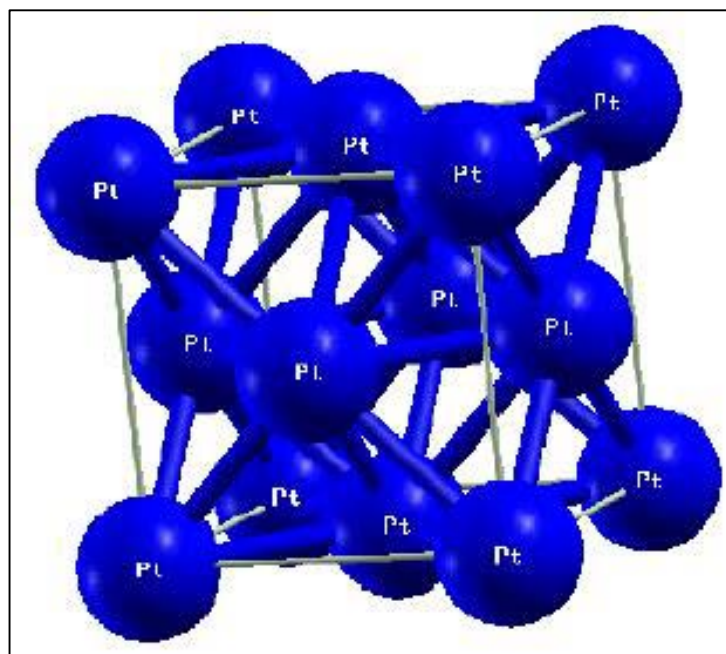


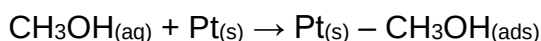
Figura 2: Célula cúbica de face centrada de platina.

Devido ao potencial envenenamento da platina frente à decomposição de álcoois, modificações no eletrocatalisador se fizeram necessárias, e, nesse contexto, é que se iniciaram os estudos em materiais diferentes, tais como as chamadas fases intermetálicas ordenadas.

1.5 Platina e a fase intermetálica ordenada

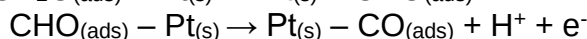
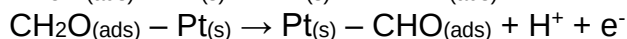
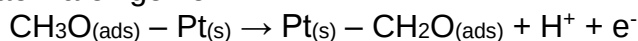
A oxidação de combustíveis orgânicos, como o metanol, leva à produção de espécies oxigenadas, em especial, o monóxido de carbono (CO). O CO é produzido pela oxidação incompleta de moléculas orgânicas, podendo, também, ser encontrado como impureza juntamente ao gás hidrogênio, quando este é obtido por meio da reforma catalítica de combustíveis. Tal molécula liga-se tão fortemente à superfície da platina que, por consequência, não se tem a dessorção, deixando o sítio superficial inativo, de forma que, com o passar do tempo, toda a superfície fica inerte. O processo eletródico, como salientado anteriormente, é, em sua natureza, uma reação química, assim sendo, o eletrocatalisador participa dessa reação diminuindo a energia para que essa ocorra, ou seja, acelerando a transformação. Obviamente, a natureza química desse material influenciará na reação, bem como nos efeitos resultantes da mesma, tal qual a passivação dessa mesma superfície. Em outras palavras, o tipo do material pode influenciar no seu próprio envenenamento, dificultando ou facilitando tal processo. A Figura 3 abaixo mostra um possível mecanismo de oxidação do metanol, sob eletrocatalisador à base de platina. Vale ressaltar que não se tem total clareza do mecanismo.

Etapas de adsorção

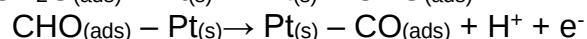
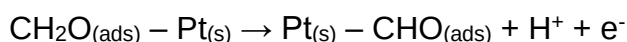
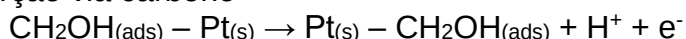


Configurações possíveis

-adsorção via oxigênio



- adsorção via carbono



ou

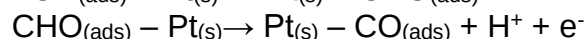
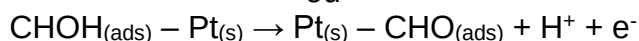


Figura 3: Possíveis mecanismos da oxidação de metanol em Platina. (NIU, JIAO, et al., 2010)

Há a busca por materiais que possam maximizar a reação química ao mesmo tempo que se minimize o efeito de passivação do material, modificando-se assim, em um primeiro momento, a superfície eletrocatalisadora.

Os estudos científicos apontam que a estrutura do material modifica a energética do sistema de forma que, ao se adsorver um átomo a sua superfície, a densidade eletrônica da superfície é alterada, podendo, assim, facilitar o processo de dessorção do CO (CLAVILIER, FERNANDEZ-VEGA, *et al.*, 1989; CHANG, HO e WEAVER, 1992; HERRERO, CHRZANOWSKI e WIECKOWSKI, 1995; LEIVA, IWASITA, *et al.*, 1997; SMITH, BEN-DOR e ABRUÑA, 1999; SCHMIDT, BEHM, *et al.*, 2000; SCHMIDT, STAMENKOVIC, *et al.*, 2001). Esse tipo de material é conhecido como ad-átomo (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). A natureza do ad-átomo, ainda, aumenta a disponibilidade de espécies oxigenadas na superfície, potencializando oxidação de intermediários não reativos (HAMM, KRAMER, *et al.*, 1998; SMITH e ABRUÑA, 1998; WITTSTOCK, STRUBING, *et al.*, 1998). A inserção desse corpo (átomo) à estrutura do cristal (superfície) pode levar a um aumento da distância entre dois sítios, inibindo a adsorção de uma única molécula a dois sítios, forma esta muito mais estável. Esse fenômeno é conhecido como *Efeito do Terceiro Corpo*. (WITTSTOCK *et al.*, 1998; SMITH e ABRUÑA, 1999). Os ad-átomos, no entanto, não possuem a capacidade de reproduzir suas propriedades por todo o material, logo apresentam uma variação em seus atributos físico-químicos.

O uso de ligas metálicas de platina, como PtRu, com o objetivo de diminuir a passivação da superfície, mostrou-se relativamente eficaz do ponto de vista prático, uma vez que se obtiveram muitos dispositivos cujos eletrodos tinham excelentes resultados frente à platina. Porém, do ponto de vista científico, as ligas metálicas não apresentam uma estrutura homogênea, impossibilitando a caracterização e entendimento das propriedades por todo o material. Partindo desses pontos seria necessário um material com reprodutibilidade de suas células unitárias, consequentemente de suas propriedades por toda a extensão material, com boa estabilidade de suas características físico-químicas e que fosse completamente caracterizável para, cientificamente, ser possível a compreensão de sua participação no processo eletródico.

Nesse contexto é que se iniciaram os estudos em fases intermetálicas ordenadas, pois tal material apresenta propriedades bem definidas, característica essencial para a compreensão dos mecanismos de transformação eletroquímica. As fases intermetálicas ordenadas, compostas de dois ou mais elementos metálicos, sempre em uma estequiometria simples, determinadas em faixas muito específicas dentro do seu respectivo diagrama de fase (MOFFATT, 1976; MASSALKI, 1990), mostram-se promissores, já que esses materiais possuem, geralmente, cristalografia diferente dos metais constituintes e, portanto, propriedades e características também acabam sendo diferentes dos metais originais (SAUTHOFF, 1995; ALAVI, LOZVOI e FINNIS, 1999; PINTO e ÂNGELO, 2007; LIMA, 2009).

As fases intermetálicas ordenadas são uma classe especial dentro do que se conhece como liga metálica, mas diferem por serem estruturalmente bem definidas. Contêm células unitárias organizadas e que se repetem por todo material, além de apresentarem características físico-químicas conhecidas e estáveis. Tais materiais possibilitam, ainda, caracterizar a influência do novo corpo químico na atividade eletrocatalisadora do material.

A fase intermetálica ordenada estudada neste trabalho foi a PtSb. O átomo de antimônio inserido na estrutura do cristal tem o objetivo de modificar a densidade eletrônica da superfície (CLAVILIER, FERNADEZ-VEGA, *et al.*, 1989; CHANG, HO e WEAVER, 1992; HERRERO, LLORCA, *et al.*, 1994; LEIVA, IWASITA, *et al.*, 1997; SMITH, BEN-DOR e ABRUÑA, 1999; SCHMIDT, BEHM, *et al.*, 2000; SCHMIDT, STAMENKOVIC, *et al.*, 2001), sendo que essa alteração elétrica e estrutural facilita a dessorção do monóxido de carbono. Estas modificações podem levar a uma adsorção de menor intensidade energética, gerando maior facilidade de dessorção, o que torna os sítios livres e ativos para novas adsorções.

Nessas condições estruturais, haverá espécies oxigenadas na superfície possibilitando a oxidação dos intermediários não reativos, como o monóxido de carbono (CO) ou o ácido fórmico (HAMM, KRAMER, *et al.*, 1998; SMITH e ABRUÑA, 1998; WITTSTOCK, STRUBING, *et al.*, 1998).

A fase intermetálica ordenada PtSb é hexagonal, com parâmetros *a* e *c* iguais a 4,14 Å e 5,48 Å (WHITE, RODGERS e LE PAGE, 2002), cristalograficamente diferente dos metais puros formadores (Pt e Sb), por ser hexagonal a superfície de

maior densidade de sítios ativos é a $(11\bar{2}0)$. Abaixo a Figura 4 representa a célula unitária da platina-antimônio, e, a Figura 5, representa o plano $(11\bar{2}0)$ do material. .

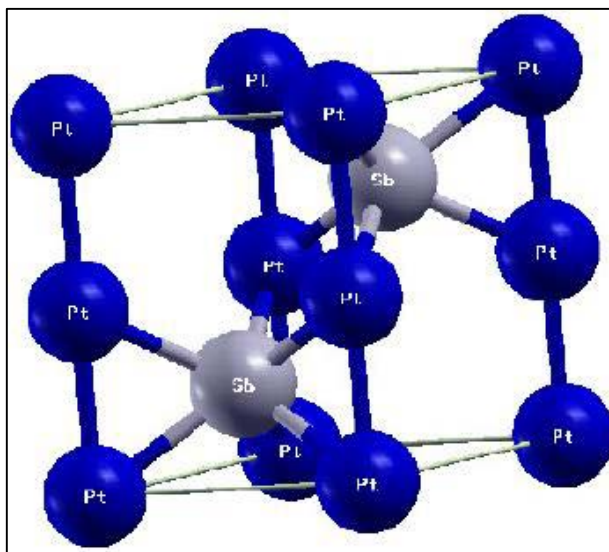


Figura 4: Célula hexagonal compacta do intermetálico PtSb

A platina célula unitária hexagonal, entretanto, para este trabalho, foi utilizada uma superfície específica e não o seio material. A Figura 5 mostra o corte de tal superfície.

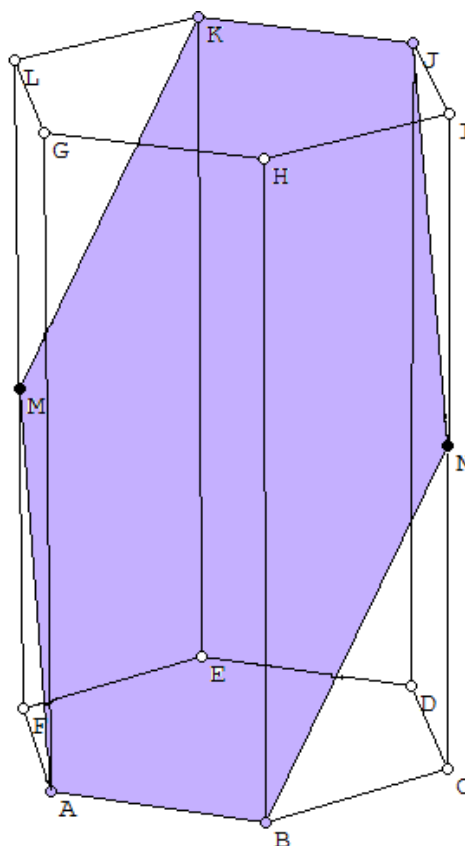


Figura 5: Superfície Hexagonal $(11\bar{2}0)$

Além da caracterização do sistema é preciso obter dados na ordem atômica-molecular, para uma compreensão mais ampla dos processos eletródicos, não possibilita o total entendimento de todos os detalhes dos mecanismos reacionais. A partir dessa afirmação, este trabalho emprega uma metodologia computacional com a capacidade de gerar dados em nível atômico-molecular, habilidade tal que as técnicas experimentais não possuem. A compreensão dos dados nessa ordem ampliará o entendimento do processo eletródico.

A ideia consiste em definir por meio de técnicas computacionais a etapa de adsorção e, assim, possibilitar a compreensão desta, essencial ao mecanismo reacional da eletrocatalise. Para tanto, é necessário definir alguns pontos sobre a metodologia.

1.6 Procedimento computacional

1.6.1 Computação Teórica e os muitos corpos (PINTO, 2009; PEDROZA, 2010)

No contexto do uso das técnicas computacionais procuram-se programas que melhor correspondam às características de cada sistema estudado, sendo necessário, um mínimo de compreensão das bases científicas que suportam seus algoritmos internos. De forma geral, separam-se os algoritmos de simulação computacional em duas classes: uma que faz uso da mecânica clássica, e outra, que faz de base matemática os postulados da mecânica quântica. Dentro de cada vertente existem técnicas moldadas nas várias teorias existentes.

Características como quantidade de corpos e consequente tamanho do sistema e, em casos específicos, a análise da dinâmica das transformações, são essenciais para a escolha da base computacional. Em se tratando de simulações de sistemas eletrocatalíticos, há a necessidade de se descrever, com precisão, todos os componentes do sistema em nível molecular e, portanto, toda uma rede de núcleos atômicos, elétrons e as ligações inerentes ao material. Uma vez posto, os eletrodos se enquadram nessa condição, já que são dotados de uma intrínseca e complexa rede eletrônica, característica de materiais metálicos (BAHN e JACOBSEN, 2002; LIMA, 2009; PINTO, 2009). A elevada quantidade de corpos nos sólidos faz com que as soluções matemáticas que os descrevem sejam extremamente complexas,

principalmente sob um olhar quântico. Levando-se em consideração a solução da equação de Schrödinger:

$$\hat{H}.\Psi = E.\Psi \quad (1.6.1)$$

Onde $\hat{H}$ (Hamiltoniano) é descrito como

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{nn} \quad (1.6.2)$$

Sendo $\hat{T}_n$, a grandeza que representa a energia cinética dos núcleos; $\hat{T}_e$, a descrição da energia cinética dos elétrons; $\hat{V}_{ee}$, a energia potencial de repulsão entre os elétrons; $\hat{V}_{ne}$, a energia potencial de atração entre núcleos e elétrons e, por fim, $\hat{V}_{nn}$, a energia potencial de repulsão entre os núcleos.

Um sistema muito simples, dotado de algumas poucas unidades atômicas, apresenta inúmeras interações de um corpo com todos os seus vizinhos, bem como um número muito maior de interação dos elétrons, de forma que este mesmo sistema impede a obtenção de uma solução através da agregação das equações (1.6.1) e (1.6.2), já que estas são resolvidas, através da análise individual de cada interação.

A fim de resolver a equação (1.6.1) através da aplicação do hamiltoniano descrito em (1.6.2), aplicam-se aproximações. A primeira é descrita por Born-Oppenheimer no trabalho (BORN e OPPENHEIMER, 1927), indicando que, devido ao tamanho dos núcleos, estes permanecem estáticos e os elétrons só se movimentam dentro de um campo próximo ao núcleo. A descrição do Hamiltoniano (1.6.2) é simplificada em

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} \quad (1.6.3)$$

$\hat{T}_n$ tende a zero, devido à fixação dos núcleos e, dessa forma, $\hat{V}_{nn}$ é constante. Essa nova apresentação do Hamiltoniano (1.6.3), também, é conhecido como Hamiltoniano eletrônico.

Mesmo que mais simples a aplicação desse Hamiltoniano para solucionar a equação (1.6.1) ainda é impraticável e, por conseguinte, a criação de algoritmos computacionais precisaram ainda de ajustes significativos. O método (HF), descrito como Hartree Fock, detalhado no trabalho Szabo e Ostlund em 1996, propôs que a

função de onda das muitas partículas fosse analisada como muitas funções de onda de partícula única.

Cálculos de campo autoconsistentes funcionam testando a energia que um sistema apresenta, conforme a configuração espacial dos átomos. Nesse tipo de cálculo, levanta-se a energia de um dado sistema, e, em seguida, reposiciona-se os corpos, de forma que, conseqüentemente, a energia se altere. Compara-se daí, a energia entre a primeira configuração e a segunda. Em caso do sistema final ser menos energético que o inicial, reposiciona-se novamente os corpos e se testa novamente a energia, assim ciclicamente. Se a energia do sistema final for mais elevada que a inicial, significa que o sistema já havia encontrado o sistema mais estável, assim se fecha o ciclo e finaliza a simulação. Esse tipo de cálculo foi usado para determinar o método (HF), já que, ao se encontrar o melhor estado do sistema (com menor energia, ou mais estável) temos a melhor função de onda.

A técnica computacional descrita por seu algoritmo leva em consideração o princípio de exclusão de Pauli, além de, em cálculos prévios, assumir a melhor função de onda obtida por sua característica autoconsistente, chamada de determinantes de Slater (SZABO e OSTLUND, 1996). O método HF leva em conta as interações de troca dos elétrons, uma vez que o efetivo valor dessa grandeza depende dos *spins-orbital*, mas despreza a correlação eletrônica. Ajustes e correções nesse método são muito custosos computacionalmente, o que gerou a necessidade de novas teorias.

1.6.2 Teoria do Funcional da Densidade (DFT) (PINTO, 2009; PEDROZA, 2010)

A teoria DFT (BAHN e JACOBSEN, 2002) propõe explicar a equação (1.6.1), por meio da substituição do Hamiltoniano, pelo uso da *densidade eletrônica* das partículas (ρ), assim ficando

$$E(\rho) = \hat{T}_e(\rho) + \hat{U}_{ee}(\rho) + \hat{V}_{ne}(\rho) \quad (1.6.4)$$

$\hat{U}_{ee}(\rho)$ é a interação entre elétrons. A teoria DFT foi desenvolvida em meados de 1960 por Walter Kohn e seu trabalho foi progressivamente aplicado no mundo científico, principalmente no aprimoramento das metodologias computacionais

aplicadas à química quântica, devido à sua característica de facilitar a compreensão matemática em sistemas com muitos corpos. Finalmente, em 1998 o trabalho de Kohn foi congratuado com o prêmio Nobel (NOBEL PRIZE, 1998).

Apesar de facilitar a solução para a equação de Schrödinger, as bases matemáticas da teoria DFT são de elevada complexidade, valendo a pena, ainda sim, uma breve descrição para essa teoria.

Em 1964 as bases da teoria foram introduzidas por Kohn e Hohenberg (HOHENBERG e KOHN, 1964), através de teoremas:

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

Teorema 2: *A energia no estado fundamental, $E(\rho^0)$, será mínima para densidade eletrônica, ρ , exata.*

As deduções para esses teoremas estão descritas em (HOHENBERG e KOHN, 1964), entretanto, mesmo que provado que a energia total do sistema pode ser obtida através da densidade eletrônica (ρ), não foi possível, no trabalho citado, explicar como é exatamente o cálculo e a dependência de ρ com a energia total.

O resumo do teorema 1 é, simplificado, Ψ . Trata-se da função de onda do sistema para o estado fundamental, caracterizado pelo Hamiltoniano $\hat{H}$ juntamente com o potencial externo U . Quando existe um novo potencial U' , tem-se o Hamiltoniano $\hat{H}'$ e uma nova função Ψ' , a densidade eletrônica ρ de ambos casos será a mesma.

Resolvendo a equação (1.6.3), nesse contexto, fica:

$$E + E' < E' + E \quad (1.6.5)$$

Se a densidade é igual nos casos, leva-se à conclusão de que $\Psi = \Psi'$, ou seja, o potencial externo é único correlacionado com a densidade eletrônica.

Para o Teorema 2, quando, em vista da equação (1.6.4) o termo $\hat{T}_e(\rho) + \hat{U}_{ee}(\rho)$ é conhecido como funcional universal ou funcional de Hohenberg-Kohn, F_{HK} , que é válido para qualquer sistema (desde que com muitas partículas):

$$F_{HK} = \hat{T}_e(\rho) + \hat{U}_{ee}(\rho) \quad (1.6.6)$$

$$\hat{V}_{ne} = \int \rho(r) \vartheta(r) d^3r \quad (1.6.7)$$

Assumindo a interação de (1.6.6) e (1.6.7), fica

$$E(\rho) = F_{HK} + \int \rho(r) \vartheta(r) d^3r \quad (1.6.8)$$

Se todo ρ determina a função de onda, Ψ , e todos ρ são determinados por um potencial externo único, v , a seguinte equação se torna:

$$E(\Psi^0) < E(\Psi) \quad (1.6.9)$$

De forma conectiva, a equação (1.6.8), na equação (1.6.9), deixa a solução como:

$$E(\rho^0) < E(\rho) \quad (1.6.10)$$

Cerceando ao vínculo

$$N(\rho) \equiv \int \rho(r) d^3r = N \quad (1.6.11)$$

Essa delimitação fica inerente às N variáveis do sistema na hipótese de estas serem constantes.

Essa condição mostra que a energia no estado fundamental $E(\rho^0)$ é mínima quando comparada à energia de um sistema que não seja o estado fundamental.

Essa breve descrição dos teoremas leva ao fato de que não se tem uma correlação exata entre a função da densidade eletrônica, ρ , com a dependência e o cálculo da energia total do sistema.

Em 1965 uma solução foi proposta por Kohn e L.J. Sham (PINTO, 2009).

1.6.3 As soluções de Kohn-Sham (PINTO, 2009; PEDROZA, 2010)

Kohn e Sham, no trabalho (KOHN e SHAM, 1965), aprimoraram a metodologia DFT através da utilização do método KS. Basicamente esse método consiste em resolver $E(\rho)$ na condição dos elétrons não sofrerem interações energéticas entre si, o método KS considera a correlação entre os elétrons de forma a tornar a equação (1.6.8) na seguinte configuração:

$$E(\rho) = F_{HK} + \int \rho(r) \vartheta(r) d^3r + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + G(\rho) \quad (1.6.12)$$

A expressão $\frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + G(\rho)$ se refere às interações Coulombianas da mecânica clássica. O termo $G(\rho)$ é:

$$G(\rho) \equiv T_0(\rho) + E_{xc}(\rho) \quad (1.6.13)$$

$T_0(\rho)$ é a representação da energia cinética dos elétrons pertencentes ao sistema, comumente os átomos mais internos ao núcleo. $E_{xc}(\rho)$ é o *Funcional de Troca e Correlação Eletrônica*, definido nos elétrons que interagem dentro do sistema. Ambos os termos estão descritos em função da densidade eletrônica ρ .

$$E_{xc}(\rho) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) d^3r \quad (1.6.14)$$

O termo ε_{xc} representa a energia de troca e correlação por elétron de um gás de elétrons homogêneos (HOHENBERG e KOHN, 1964; KOHN e SHAM, 1965). A forma mais exata de $E_{xc}(\rho)$ não é visualizável, pois não é conhecida. Dessa forma reescrevendo-se a equação (1.6.12), obtém-se:

$$E(\rho) = \int \rho(r) \vartheta(r) d^3r + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + T_0(\rho) + \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) d^3r \quad (1.6.15)$$

Se condicionarmos ao extremo de $\delta(E(\rho) - \mu[\rho(r)d^3r - N]) = 0$ para o mínimo de $E(\rho)$, incluindo as restrições impostas em (1.6.11) e os *multiplicadores de Lagrange*, μ , a equação (1.6.1) fica no seguinte formato:

$$\int \delta\rho(r) \left[\frac{\delta T_0}{\delta\rho} + \vartheta(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r' + \vartheta_{cx}(\rho) - \mu \right] d^3r = 0 \quad (1.6.16)$$

$$\vartheta_{cx}(\rho) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho} \quad (1.6.17)$$

Partindo de $T_0(\rho) = -\frac{1}{2} \sum_i \int \Psi_i^* \nabla^2 \Psi_i d^3r$, onde $i \rightarrow 1$ a N , satisfazendo a restrição da equação (1.6.11) chega-se à carga auxiliar $\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(r)|^2$. A equação (1.6.16) pode ser reescrita partindo da solução da equação de Schrödinger para uma dada partícula.

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + \left[\vartheta(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r' + \vartheta_{xc}(\rho) \right] \right\} \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (1.6.18)$$

Também na forma:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + \vartheta^{KS}(\rho) \right\} \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (1.6.19)$$

O método KS, portanto, mostra seu potencial efetivo, descrito pelo termo $\vartheta^{KS}(\rho)$. Reescrevendo (1.6.19), com o emprego da descrição do método:

$$\hat{h}^{KS} \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (1.6.20)$$

O método KS, matematicamente, consiste na resolução da equação (1.6.20), sendo o termo $\hat{h}^{KS}$, conhecido como Hamiltoniano de Kohn-Shan ou simplesmente Hamiltoniano KS.

A solução dessa equação, no entanto, segue o conceito de resolução pelo teste da energia mínima, no qual ciclos de cálculos computacionais geram a energia total do sistema, baseado nas posições dos corpos. A energia então é comparada à energia total do sistema obtida com a configuração posicional dos corpos do ciclo anterior de modo a encontrar a menor energia para o sistema. Em outras palavras, o mesmo método autoconsistente do método HF (PEDROZA, 2010). Entretanto, apesar de se aplicar a mesma técnica computacional, o algoritmo para obtenção da energia mínima é escrito com o uso da correlação eletrônica.

Algumas aproximações que, no universo das técnicas computacionais são conhecidas como *Funções de Troca e Correlação Eletrônica*, são utilizadas para tentar determinar a forma exata de $E_{xc}(\rho)$ (PINTO, 2009; PEDROZA, 2010), sendo estes funcionais específicos para cada sistema e, portanto, esse é o primeiro ajuste computacional que se deve fazer no algoritmo computacional para se simular um sistema de muitos corpos.

1.6.4 Funcionais e o Pseudo – Potencial

Os cálculos para a estrutura eletrônica e as resoluções baseadas no método KS partem de um conjunto de equações relativamente simples em comparação com as teorias anteriores, pois não se leva em conta todas as funções de onda de um sistema com muitos corpos. Neste são considerados apenas as funções de onda de corpos que não interagem entre si. Entretanto, o método KS apresenta uma forma muito complexa de determinar a forma do funcional de troca e correlação eletrônica de modo mais exato, o que faz que, com algumas aproximações ainda se tornem necessárias para que se determine um $E_{xc}(\rho)$ mais bem adequado ao sistema estudado.

A aproximação utilizada neste trabalho é a (GGA), ou aproximação de gradiente corrigido. Esse gradiente foi escolhido pela excelente descrição de sistema do mundo real (PERDEW, BURKE e ERNZERHOF, 1996), já que $E_{xc}(\rho)$ pode ser descrito como uma função do gradiente da densidade eletrônica total, assim exposto:

$$E_{xc}^{GGA} = \int f[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r \quad (1.6.21)$$

A equação (1.6.21) mostra que, além da densidade local no ponto r , também é levado em conta o gradiente da densidade $\nabla\rho$, onde é calculada a energia de troca e correlação E_{xc}^{GGA} .

Através dessa aproximação GGA, alguns funcionais $E_{xc}^{GGA}(\rho)$ foram propostos como PBE – Perdew-Burke-Ernzerhof (PERDEW, BURKE e ERNZERHOF, 1996, 1997), revised-PBE (HAMMER, HANSEN e NØRSKOV, 1999), Lee–Yang–Parr–Becke (LEE, YANG e PARR, 1988; BECKE, 1993) Perdew e Wang (PERDEW; YUE, 1986), Perdew (PERDEW, 1986a, 1986b) e Becke (BECKE, 1988). Ainda há funcionais que surgiram da mescla de outros, chamados de funcionais híbridos. Em

suma, com a aproximação adequada ao sistema, os algoritmos computacionais apresentam um funcional para a resolução da metodologia KS. Como já salientado, este trabalho apresenta aproximação GGA, e como funcional o PBE, motivado pela melhor adequação a um sistema de fases intermetálicas.

Por fim, para que se possa realizar qualquer cálculo baseado em metodologia DFT, é necessário que, pautado na aproximação adequada ao sistema estudado, seja determinado o formalismo matemático com objetivo de descrever as camadas eletrônicas dos átomos constituintes do sistema. Essa descrição é realizada por meio das funções de ondas que cada programa computacional tem disponível em seu rol de algoritmos. No sistema computacional aqui empregado, usou-se da técnica dos pseudopotenciais, algoritmos internos que representam essas funções pré-existentes. A vantagem do uso dos pseudopotenciais é que tais algoritmos são confeccionados para diminuir o número de ondas planas, minimizando o custo computacional dos cálculos, ao mesmo tempo que descrevem de forma favorável as estruturas eletrônicas dos sistemas simulados. Os pseudopotenciais apresentam origem física mas são descritos aplicados de forma computacional. Esses implementos algoritmos já estão inseridos no próprio programa, não sendo definidos pelo usuário.

Os pseudopotenciais, do ponto de vista físico, representam as configurações eletrônicas dos corpos e espécies que são estudados. Informação essencial para a compreensão dos mecanismos e das reações, visto que descreve a capacidade que tais espécies têm de se transformar. Sendo fundamental, portanto, para descrever os mecanismos que definem a reação de oxidação. Entretanto é importante salientar que o pseudopotencial é usado para o conhecimento químico e eletrônico das espécies envolvidas, sem gerar nenhum resultado ou dado a ser estudado.

Do ponto de vista do sistema computacional, são os algoritmos que descrevem matematicamente a exclusão do efeito das camadas mais internas dos átomos, (configuração eletrônica). A teoria DFT tem por base que as propriedades físicas e químicas dos materiais são quase que exclusivamente resultantes das interações dos elétrons das camadas mais externas ao núcleo dos átomos, sendo as camadas mais internas definidas como *caroço*, e responsáveis apenas por serem um campo eletrônico intermediário e pouco relevante às propriedades materiais e moleculares. Assim, um pseudopotencial é escrito de forma que haja a superposição entre as ondas planas para as camadas externas e internas dos átomos. Em outras palavras, o pseudopotencial é um algoritmo que define uma forma de salientar os elétrons de cada

átomo que constituem uma dada molécula ou material, e que, ainda, contribuem efetivamente para as propriedades dos materiais, bem como excluem as interações que os elétrons mais internos realizam, diminuindo o número de ondas planas que deve ser usado para a simulação computacional. Em se tratando de uma descrição eletrônica em função do elemento químico, cada átomo possui um pseudopotencial específico à sua natureza química.

O uso dos pseudopotenciais gera a necessidade da implementação de um parâmetro de cálculo que defina uma energia cinética limitadora da expansão de uma função de onda, sendo tal energia de corte definida pelo comando PW (Plane Wave), o qual será melhor discutido posteriormente. (PINTO, 2009; LIMA, 2009)

1.7 Ab-initio, DFT e o sistema eletrocatalítico (PINTO, 2009; PEDROZA, 2010)

As etapas pertinentes a um sistema eletrocatalítico, as transformações químicas inerentes à dinâmica dos componentes e os caminhos para essas transformações são explicados como sendo resultado da geometria momentânea do sistema e a sua energética. Se a adsorção é essencial para a compreensão da decomposição do combustível, é também fundamental que se caracterize com maior riqueza de detalhes, a geometria e a energia dessa etapa. E é, nesse ponto, que existe uma lacuna científica na compreensão dos mecanismos de reação na eletrocatalise.

Os métodos de Primeiros Princípios baseados em DFT são excelentes ferramentas para simular sistemas eletrocatalíticos, pois geram dados com relevante precisão e de forma muito aprofundada sobre a estrutura geométrica das superfícies e moléculas, bem como sobre as características de energia total do sistema e suas configurações eletrônicas, (GREELEY e MAVRIKAKIS, 2002; YASUYUKI, MENG-SHENG e CABRERA, 2004).

Uma vez que as condições para o desenvolvimento de todo campo teórico-científico dos processos eletródicos dependem de uma técnica alternativa, que atinja a profundidade das transformações eletroquímicas em seu nível geométrico, além de gerar dados inerentes à energia do sistema, as simulações baseadas nas técnicas DFT correspondem às expectativas (SHI, ZHANG, *et al.*, 2006), motivo pelo qual o presente trabalho foi desenvolvido.

CAPÍTULO 2

Objetivos

Estudar a etapa de adsorção de metanol em superfícies materiais de Pt(111) e PtSb(11 $\bar{2}$ 0), para determinar a configuração geométrica e energética que contribua ao entendimento do mecanismo de transformação química da oxidação do metanol utilizando simulação computacional baseada na Teoria do Funcional da Densidade (DFT).

CAPÍTULO 3

3. Metodologia Computacional DFT: Sistema ASE/Jacapo

As simulações computacionais apresentadas neste trabalho foram realizadas no sistema ASE/Jacapo (BAHN e JACOBSEN, 2002), baseadas na linguagem mãe, Python. Para que seja possível a instalação e uso do sistema ASE/Jacapo, foi necessário que toda uma infraestrutura fosse corretamente configurada, seguindo rígido padrão de instalação de maquinários e programas: sistema operacional Linux, distribuição Ubuntu 12.10 (UBUNTU, 12,10), com maior capacidade visual, dentre outras distribuições Linux, habilidade necessária para a manipulação das imagens e renderizações por meio dos programas VMD e Xcrysden (HUMPHREY, DALKE e SCHULTEN, 1996; KOKALJ, 2003).

O sistema ASE/Jacapo tem seus algoritmos escritos e suportados em teoria DFT (HOHENBERG e KOHN, 1964; KOHN e SHAM, 1965), baseados em mecânica quântica e, portanto, de elevado custo de processamento e memória para realização das simulações, motivo pelo qual alguns cálculos, que necessitavam de maior poder computacional, foram realizados no *GRIDUNESP*. O grid da Universidade Estadual Paulista (Unesp) conta com 256 servidores do tipo SUNX4150, com um total de 2048 cores *INTEL XEON 2.83 GHZ* e 2 Gb de memória por core, apenas em seu cluster central. O parque computacional da Unesp conta ainda com mais sete clusters em outros polos espalhados pelo estado de São Paulo.

3.1 Simulações

As simulações do programa ASE funcionam por meio de alimentação de sistema via script, ou seja, uma lista sistemática e cronológica de dados que, se corretamente escrita, alimentarão as variáveis do sistema que os algoritmos internos do simulador necessitam para realizar uma dada tarefa.

Dados tais como tipo de sistema, conseqüentemente, os átomos que o compõe, distâncias atômicas entre espécies, comprimentos de ligações químicas, entre outras

peculiaridades ao universo que se quer simular, devem ser inseridos dentro desses scripts para que o pacote computacional possa realizar as tarefas propostas.

Existe uma gama de comandos e rotinas que, se inseridos nos scripts, geram certos dados, sendo que o uso dos comandos corretos para cada objetivo faz parte do conhecimento mais amplo da manipulação do Ase. Além dos dados inerentes ao sistema e os comandos de cálculo, há ainda alguns pré-ajustes que devem ser inseridos através do script.

Para o Ase, os scripts devem ser escritos obedecendo-se à sintaxe da linguagem Python, inclusive há a liberdade de se aprimorar os cálculos, com a inserção de comandos nativos ao Python, visto que alguns comandos facilitam sobremaneira a obtenção dos resultados. Nesse momento os scripts com os dados que alimentam o sistema serão conhecidos como *Inputs* ou arquivos de entrada.

A Figura 6 apresenta um dos scripts que foram usados para as simulações deste trabalho, para exemplificar os comandos e funções que podem ser usadas por meio do sistema Ase.

```
#!/usr/bin/env python
import os, sys
from ase import *
from ase.calculators.jacapo import *
from ase.constraints import FixAtoms
from ase.optimize import QuasiNewton
from ase.io import write
from ase.lattice.surface import *

#Superfície (2,2,2) = 2 átomos em x, 2 em y, em 4 camadas
slab = fcc111('Pt', a=4.00, size=(2,2,2), vacuum=10.0)
slab.center()

#add metanol ontop
slab.append(Atom('C', (2.12, 0.40, 14.39), magmom=0.9))
slab.append(Atom('H', (2.12, 1.55-0.3257, (14.39-0.42)), magmom=0.9))
slab.append(Atom('H', (2.12-0.9, 0.40-0.39, (14.39-0.42)), magmom=0.9))
slab.append(Atom('H', (2.12+0.9, 0.40-0.39, (14.39-0.42)), magmom=0.9))
slab.append(Atom('O', (2.12, 0.40+0.09, (14.39+1.08)), magmom=0.9))
slab.append(Atom('H', (2.12, 0.40-0.69, (14.39+1.08+0.36)), magmom=0.9))

#figura antes do cálculo
write('pt-metC-pre.xyz', slab)

#contagem dos átomos
nb = len(slab)*8

#cálculo
calc = Jacapo(pw=400, dw=450, xc='PBE', kpts=(8,8,1), nbands=nb, spinpol=False, dipole=True, nc='pt-metC.nc')
slab.set_calculator(calc)

#mascara - fixacao da superficie de platina
mask=FixAtoms(mask=[a.symbol == 'Pt' for a in slab])
slab.set_constraint(mask)

#otimizacao
qn = QuasiNewton(slab, trajectory='pt111-relax.traj')
qn.run(fmax=0.01)

#figura pos cálculo
write('pt-metC.xyz', slab)
```

Figura 6: Exemplo de input para o sistema ASE

Maiores informações sobre a instalação do sistema, bem como o detalhamento desse exemplo, encontram-se no apêndice A.

3.2 Modelagem dos materiais

Para as simulações deste trabalho foi utilizado a calculadora do pacote computacional *Dacapo*, conhecida como *Jacapo* (HAMMER, HANSEN e NØRSKOV, 1999). *Dacapo* é um programa que busca a energia total de um sistema, usando ondas planas para expandir as funções de onda dos estados eletrônicos de valência, descrevendo a interação entre o núcleo de um átomo e os elétrons, partindo de um pseudopotencial *Vanderbilt* (VANDERBILT, 1990).

As interações de troca e correlação eletrônica tratadas são GGA, cujo funcional foi desenvolvido por Perdew, Burke e Ernzerhof, conhecido como (PBE) (PERDEW, BURKE e ERNZERHOF, 1996). Essa parametrização inicial foi escolhida por ser mais adequada aos sistemas metálicos e às fases intermetálicas ordenadas estudadas neste trabalho.

Os resultados de energia apresentam como unidade de grandeza o elétron-volt (eV) e, para as dimensões em nível atômico molecular, o angstrom (Å). A precisão dos cortes na ordem de 10^{-5} eV, para os ciclos do tipo scf (autoconsistente).

Antes dos estudos de adsorção realizou-se um criterioso ciclo de cálculos com objetivo de modelar, relaxar e determinar a geometria e as dimensões do adsorbato estudado, bem como as das superfícies materiais. Pertinentemente à padronização dos cálculos, foi determinado o conjunto de rede de pontos-k. Estes pontos são definidos como sendo os pontos resultantes da integração da *Zona de Brillouin*, que, por sua vez, representa a célula unitária primitiva definida no espaço recíproco. Essa célula tem seus limites definidos por um conjunto de planos relacionados com os pontos da rede recíproca, os pontos k. Além dos pontos k, determina-se a energia de corte para as ondas planas, com base na máxima acurácia dos resultados e no menor tempo e custo computacionais possíveis. Convém salientar que, quanto mais acurado um dado parâmetro de cálculo, maior o custo computacional. Um processo semelhante foi realizado em (LIMA, 2009) e em (PINTO, 2009) nos quais a teoria DFT foi aplicada para caracterizar fases intermetálicas ordenadas.

Para a determinação dos pontos k, foram usados os valores 1, 2, 4, 6, 8 e 10. Os resultados foram obtidos da mesma forma que o procedimento de MonkHorst-Pack em que a forma dos pontos k é de $(k \times k \times k)$ (MONKHORST e PACK, 1976). Por padrão, a molécula do adsorbato utiliza o formato $(1 \times 1 \times 1)$ e as superfícies, a forma $(k \times k \times 1)$.

Por se tratar de um programa de ondas planas, quanto maior o número de ondas maior a precisão e exatidão dos resultados. Entretanto, acima de um determinado valor, os resultados não apresentam melhora significativa, de precisão, gerando apenas custo computacional. A energia de corte, neste trabalho, foi testada para os valores entre 200 e 600, aumentando de 50 em 50 eV. O procedimento citado foi realizado nas superfícies materiais.

Uma vez determinados os parâmetros computacionais, realizou-se a otimização das células unitárias dos materiais testados, para determinar o parâmetro de rede **a** para metais puros, normalmente cúbicos e os parâmetros **a** e **c**, para a fase intermetálica ordenada, por se tratar de uma cela hexagonal. Com o fim do ciclo de cálculos, os dados obtidos foram comparados com os resultados da base de dados cristalográficos Crystmet (WHITE, RODGERS e LE PAGE, 2002).

A otimização de energia usa a função *Quasineutron*, que determina os parâmetros de rede através do volume de célula que apresenta a menor energia total. (Cálculo autoconsistente). A convergência obedece à ordem de 0,01 eV/ Å.

Por fim, para a fase intermetálica, foi determinado o número de *slabs* ou camadas atômicas, com o objetivo de determinar um número mínimo em que haja influência na energia da camada mais superficial, local onde ocorrem os choques com o adsorbato. O número N (número de camadas) variou de 2 a 6, aumentando de uma em uma unidade.

As simulações foram feitas sob o molde de *supercélulas*, no qual a camada de vácuo foi adicionada entre as superfícies para que não haja interação entre estas. No sistema ASE, o parâmetro computacional (comando “vacuum”), comando interno aos scripts ASE, insere um valor de vácuo anteriormente e posteriormente à posição da superfície. Essa configuração se faz necessária devido à natureza periódica dos cálculos DFT, mas também é justificado por evitar considerações de um retículo sólido durante o cálculo. Para as superfícies e testes com metais puros, determinou-se um vácuo de 20 Å. Para as fases intermetálicas, por se tratar de uma configuração mais complexa, utilizou-se um valor equivalente a 4 vezes a dimensão das camadas do material, através da alimentação via linhas de programação no próprio script. Além da preocupação com a periodicidade do sistema, correções de dipolo foram realizadas no cálculo dos materiais para impedir a interação entre as superfícies, como em (BENGTSSON, 1999).

O grau de recobrimento é de 1/6 ML (monolayer), para a comparação com o trabalho de (NIU, JIAO, *et al.*, 2010), de forma a garantir fidedignidade dos resultados. O grau de recobrimento significa a fração dos sítios ocupados para adsorção pelo total de sítios da superfície. Neste caso, de seis sítios ativos na superfície um está ligado ao metanol.

3.2.1 Ajustes de sistema

Para que os cálculos sejam realizados, são necessários alguns ajustes nos argumentos dos *inputs*, os quais são inerentes ao consumo computacional dos cálculos. Quanto mais acurado é um determinado argumento, mais custoso acaba sendo o cálculo e, muitas vezes, uma acurácia exacerbada não representa melhora significativa nos resultados. Ademais, esse é o motivo pelo qual os ajustes são necessários.

O ajuste computacional da calculadora (argumento pw – energia de corte para a onda plana) limita a um valor mínimo a energia que deve ser alcançada pelos cálculos autoconsistentes, base dos algoritmos DFT. Para as simulações, também foi realizado um ajuste no grid de pontos k, para achar um valor mínimo diminuindo o custo computacional, mas, ainda assim, mantendo a precisão e exatidão dos resultados.

Os parâmetros de rede dos materiais Pt(111) e PtSb(11 $\bar{2}$ 0) necessitam ser ajustados para que tenha a melhor fidedignidade de simulação inerente aos sólidos. Nesse sentido, os dados são comparados com os obtidos pelas técnicas experimentais a fim de verificar a eficiência da metodologia.

Sabe-se que a cristalografia de um dado material é essencial para a caracterização de suas propriedades, sendo tal informação (cristalografia), neste trabalho, essencial para a realização dos cálculos de simulação. A tabela 1 contém informações cristalográficas dos materiais:

Tabela 1: Cristalografia dos sólidos simulados. (WHITE, RODGERS e LE PAGE, 2002)

Material	Sistema	Grupo Espacial
Pt	Cúbico	$Fm\bar{3}m$ (225)
PtSb	Hexagonal	$P6_3/mmc$ (194)

A Tabela 1 contém informações relativas à cristalografia dos materiais, as quais serão usadas para alimentar o programa, sendo impossível, sem as mesmas, simular o sistema estudado neste trabalho. Por meio da simulação se obtém o parâmetro de rede do cristal. A Figura 7 é obtida por meio de simulações autoconsistentes, em que a posição dos átomos que formam o cristal são modificadas de forma a relaxar a força nas ligações metálicas. A configuração espacial que obtiver menor energia representa o sistema cujo cristal é mais estável e, portanto, o de provável existência no mundo real. De posse do volume do cristal é possível determinar o tamanho dos parâmetros de rede inerentes ao cristal. A explicação detalhada, bem como o cálculo para a obtenção do parâmetro de rede em função do volume serão apresentados no capítulo 4.

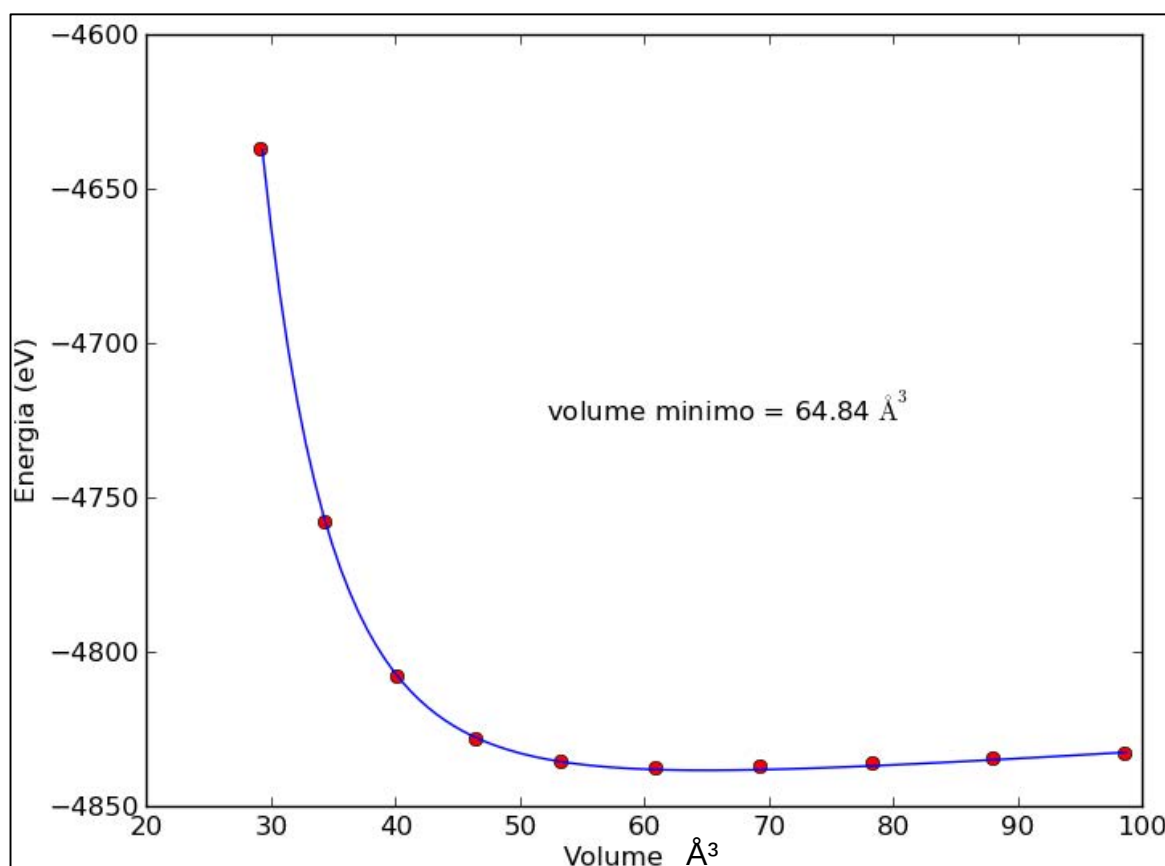


Figura 7: Gráfico Volume do cristal x Energia do sistema, para determinação do parâmetro de rede

O último ajuste de sistema é a influência das camadas para as simulações das fases intermetálicas ordenadas. A Figura 8 representa o significado de camadas de uma superfície. Como as interações químicas, entre o adsorbato e o substrato, são o enfoque principal para esta etapa das simulações, faz-se necessário saber quantas camadas abaixo da superfície podem influenciar na interação da molécula com o material. Para tanto, calcula-se a estabilização energética em função do número de camadas que se tem na superfície desenhada.

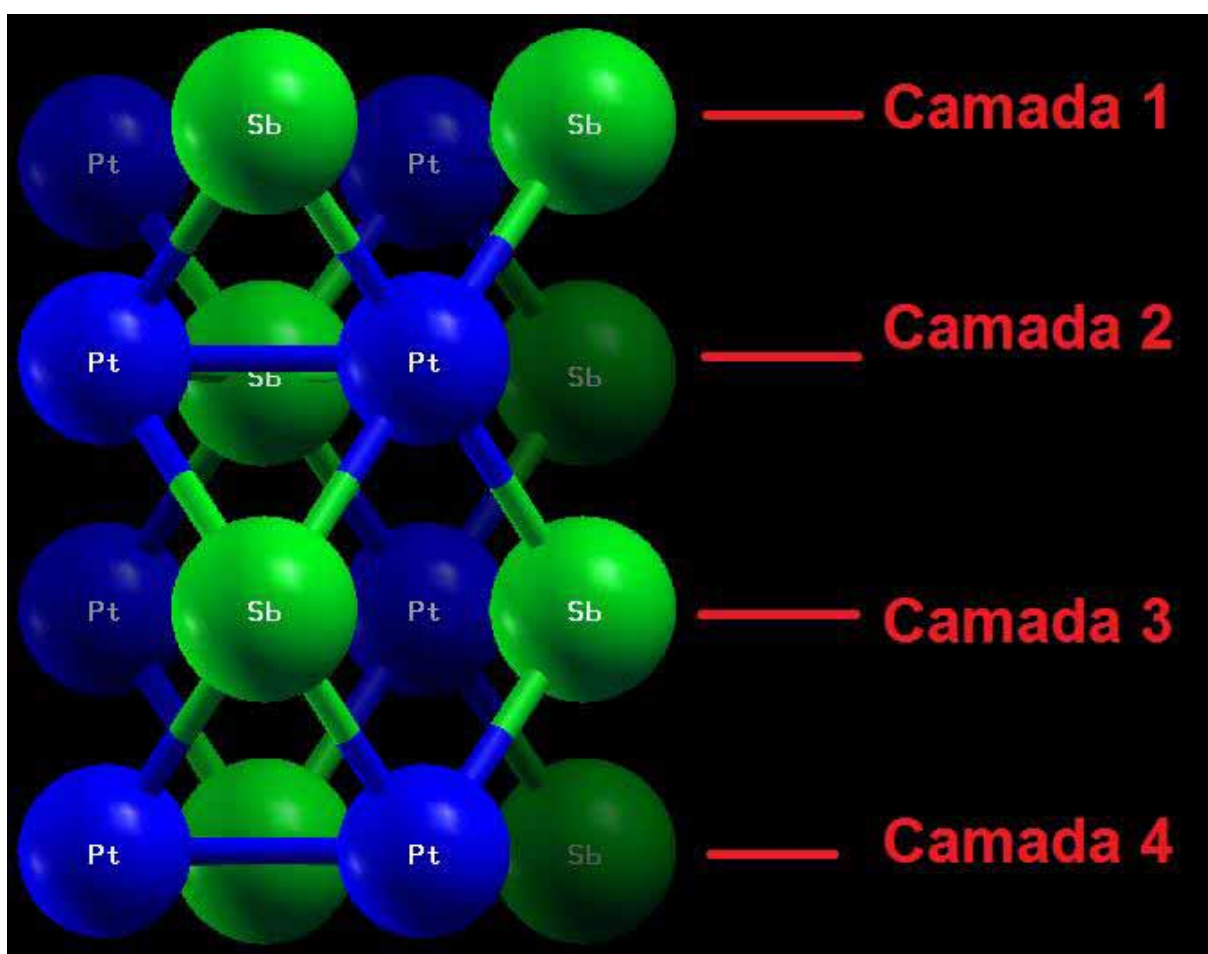


Figura 8: Representação de camadas em uma superfície.

Para essa etapa, alguns detalhes merecem ser expostos e detalhados. A energia total de um dado sistema cresce linear e diretamente proporcional ao número de corpos que o compõe, assim, o gráfico da energia em função do número de corpos seria uma reta crescente. Mas o objetivo dessa etapa está em determinar o número

de camadas que exerçam influência sobre a casca do material, sendo esta a região em que ocorre a adsorção.

Para esse objetivo, deve-se empregar a seguinte equação:

$$\sigma = \frac{1}{2} \left(E_s - \frac{N_s}{N_b} E_b \right) \quad (3.2.1)$$

Onde E_s representa a energia total da superfície, E_b , a energia total do material bulk, e N_s e N_b representam o número total de átomos da superfície e do bulk, respectivamente e σ é o número normalizado de camadas necessárias para influenciar na casca do material. Com essa normalização, o gráfico abaixo representa a melhor configuração de camadas, levando em conta o custo computacional e a acurácia dos resultados. O ajuste da estabilidade de energia em função do número de camadas se dá em três, e, assume-se o valor exatamente superior, padronizando, para todas as simulações, como $n = 4$, para o valor desse argumento. O número de camadas virá a influenciar no cálculo, pois existe a interação dos átomos das camadas inferiores com o adsorbato. Entretanto, o aumento no número de camadas amplia a quantidade de corpos do sistema gerando um custo computacional elevado. Com 4 camadas é possível garantir a influência dessas no sistema e, ainda, com uma quantidade relativamente baixa de corpos para a simulação. A Figura 9 representa a normalização da energia em função do número de corpos.

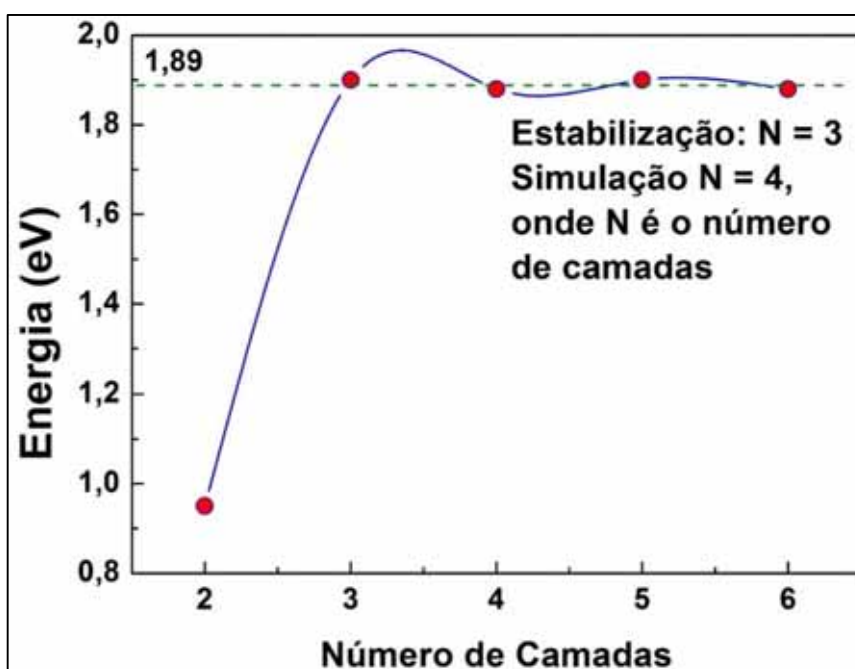


Figura 9: Ajuste para o número de camadas das superfícies

A fim de ajustar as condições de simulação, torna-se necessário definir uma energia de corte para que o sistema funcione corretamente. A energia de corte é o limite que define o fim do ciclo de cálculos, pois, sem este limite, o cálculo entraria em um ciclo repetitivo eterno. A cada reposicionamento dos corpos encontra-se uma energia para o sistema, visto que existem infinitas posições possíveis para os átomos, é necessário, que seja definido um mínimo possível para comparação no método autoconsistente. Esse parâmetro limita o número de ondas planas que serão utilizadas para determinar as configurações espaciais mais otimizadas, e, é exatamente esta a definição física do parâmetro. (BAHN e JACOBSEN, 2002).

Computacionalmente o *PW*, argumento específico da calculadora Jacapo, significa, com base na física, um valor que alimentará o sistema informando qual o valor máximo de ondas planas se deve utilizar para se otimizar o sistema. O argumento é o limitante em valor para os cálculos autoconsistentes. Caso este seja suprimido, o sistema computacional admite um valor padrão para a realização do teste, em outras palavras, esse parâmetro essencial à simulação. A Figura 10 abaixo representa o cálculo da normalização para este parâmetro.

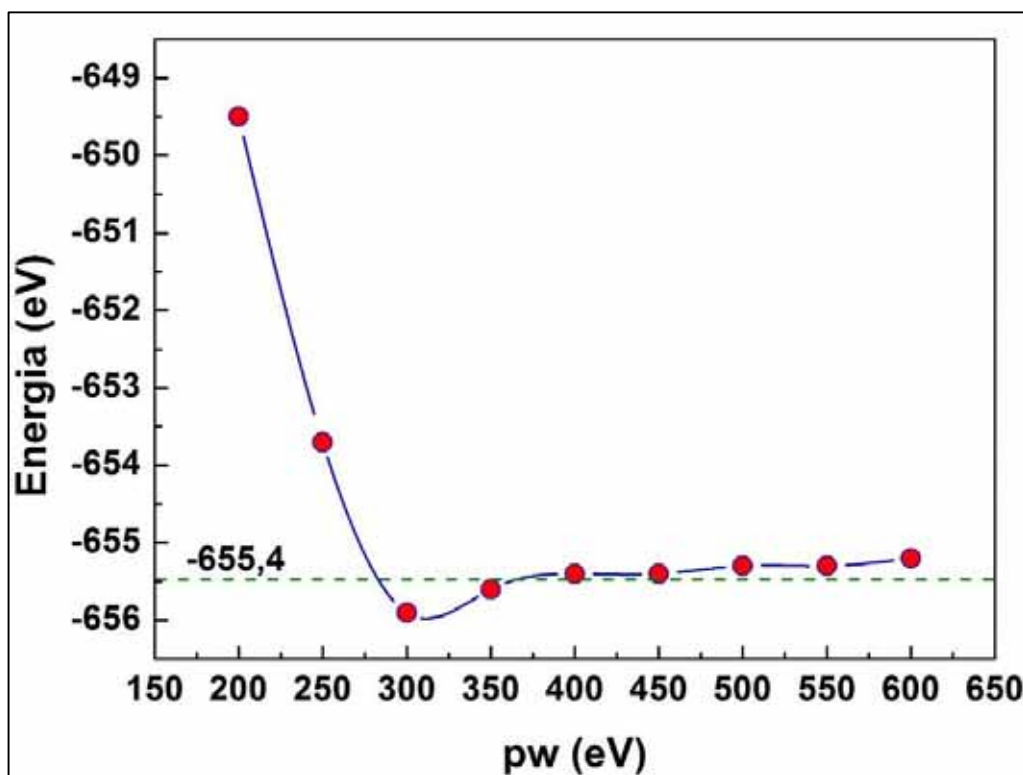


Figura 10: Normalização do parâmetro pw

A Figura mostra que há estabilização da curva quando p_w atinge o valor de 300, assumiu-se o valor de 350 para argumento padrão de todas as simulações. Na realidade, todas as normalizações assumem o primeiro valor após o ponto mínimo de estabilidade energética neste trabalho, com objetivo de garantir precisão aos cálculos e um padrão às simulações.

Em suma, o número de camadas e o parâmetro computacional ajustados obedecem à lógica da parcimônia computacional e máxima precisão. Entretanto, há um certo ponto em que essa exatidão se torna indiferente ao valor dos parâmetros, valor em que há a estabilização da energia. Com vistas a garantir uma maior precisão, assumiram-se valores para esses dois argumentos, no primeiro ponto exatamente acima da estabilização mínima das curvas. A Tabela 2 mostra os valores otimizados via ajustes computacionais que foram padronizados para todas as simulações deste trabalho.

*Tabela 2: Valores normalizados
para os parâmetros de simulação*

Argumento	Valor
Número de Camadas	4
Grid de pontos k	4
Pw (Computacional)	350

3.3 Componentes

O primeiro passo para os cálculos foi a otimização dos componentes do sistema. Otimizar, significa encontrar uma configuração espacial para todos os corpos de forma a obedecer um mínimo de energia. A primeira simulação foi a otimização da molécula de metanol, sendo, para tanto necessário criar a molécula por meio de um posicionamento aproximado dos corpos, ou seja, posicionar os átomos que formam o metanol no espaço. Tal posicionamento não necessita de precisão, pois o próprio procedimento de otimização dará a configuração espacial mais provável. Uma vez posicionados os átomos, basta que se otimize energeticamente a molécula, estando os algoritmos de autoconsistência já inseridos no programa. A Figura 11 é a

representação visual da molécula de metanol já otimizada, posicionada no espaço. Os dados inerentes ao tamanho das ligações e as energias do sistema serão mais bem discutidos no capítulo 4. A caixa em que está inserida o metanol, tem uma dimensão de $1000 \text{ \AA}^3$, espaço suficiente para que exista relaxação total do adsorbato.

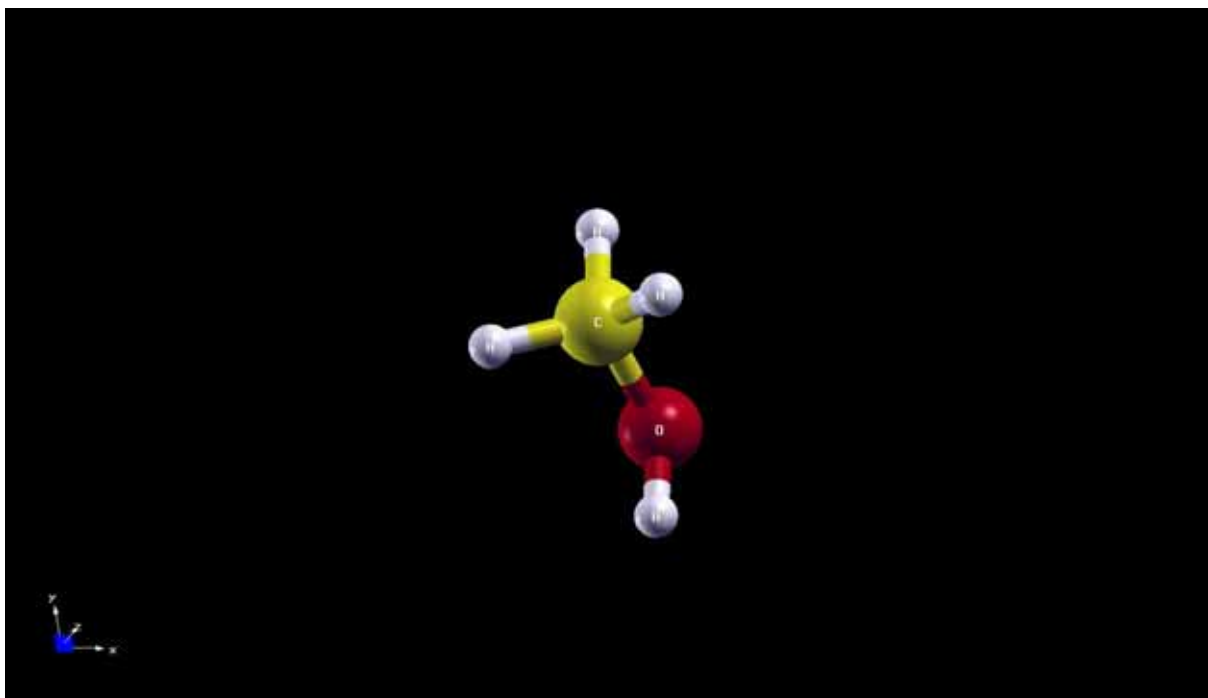


Figura 11: Molécula de metanol otimizada

Após a simulação da molécula, que é de extrema sensibilidade, calcula-se a energia em função das posições para as superfícies. O script deve conter uma otimização energética do sistema levando em consideração os argumentos ajustados anteriormente, bem como a correta correlação geométrica inicial. A Figura 12 representa a fase intermetálica ordenada, já otimizada para exemplificar essa etapa de simulação.

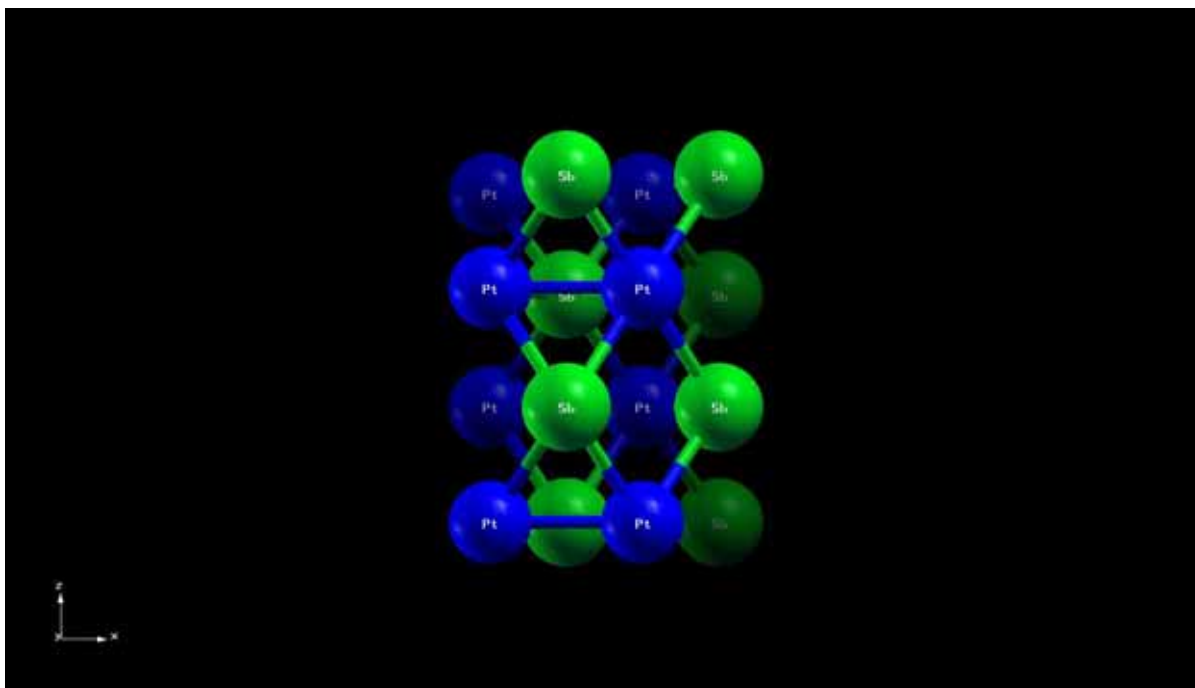


Figura 12: Superfície da fase intermetálica ordenada PtSb em 4 camadas

O mesmo ciclo de testes energéticos pelo posicionamento dos corpos foi realizado para todos os componentes estudados neste trabalho. Ao se definir a melhor configuração espacial para os corpos, e, ainda, o número de camadas, garante-se que há um número suficiente de camadas.

No que se refere à etapa de adsorção, em que há um sólido e uma molécula interagindo, foi necessário que a simulação fosse configurada de forma que a superfície, com o número de camadas previamente estabelecido, tenha seus átomos fixos no espaço, ou seja, não devem mudar de posição conforme os ciclos de cálculo. Dessa forma, tem-se uma simulação mais próxima do que ocorre em um processo no universo real. Conforme salientado, todos os ajustes são necessários para que não haja desperdício de tempo com o gasto exacerbado do processamento computacional.

De posse dos dados energéticos e geométricos dos componentes do sistema em separado, simula-se a etapa de adsorção posicionando a molécula em 2,0 Å, sendo tal valor aproximadamente duas vezes o tamanho do raio atômico do átomo de oxigênio e do átomo de Carbono. Esses são importantes, pois são os possíveis corpos de interação química com a superfície. Em outras palavras, são esses átomos que podem vir a se ligar inicialmente ao material e esta forma de configuração espacial é exatamente o objetivo deste trabalho.

Determinar qual átomo se liga preferencialmente à superfície material poderá esclarecer de como será iniciado o processo de transformação química da molécula e, portanto, possibilitará uma melhor compreensão do mecanismo reacional do processo eletródico.

A distância mais provável para interação e modificação eletrônica entre espécies é, geralmente, 3,0 Å, pois este é o tamanho médio limite para as ligações químicas. Entretanto, conforme explicitado anteriormente, a molécula foi posicionada a 2,0 Å para que haja a repulsão coulômbica entre os átomos, obrigando, assim, o simulador a reposicionar os corpos de forma a minimizar as energias de repulsão, mantendo, porém, uma interação entre os componentes. A Figura 13 é o exemplo do posicionamento da molécula (adsorbato) frente à superfície de platina (exemplo de substrato), a imagem também mostra visualmente a via de adsorção em uma configuração geométrica de topo com um sítio ativo do material, sendo, neste caso, via o átomo de oxigênio. Esse cálculo visa determinar a via preferencial segundo a configuração geométrica no momento da adsorção.

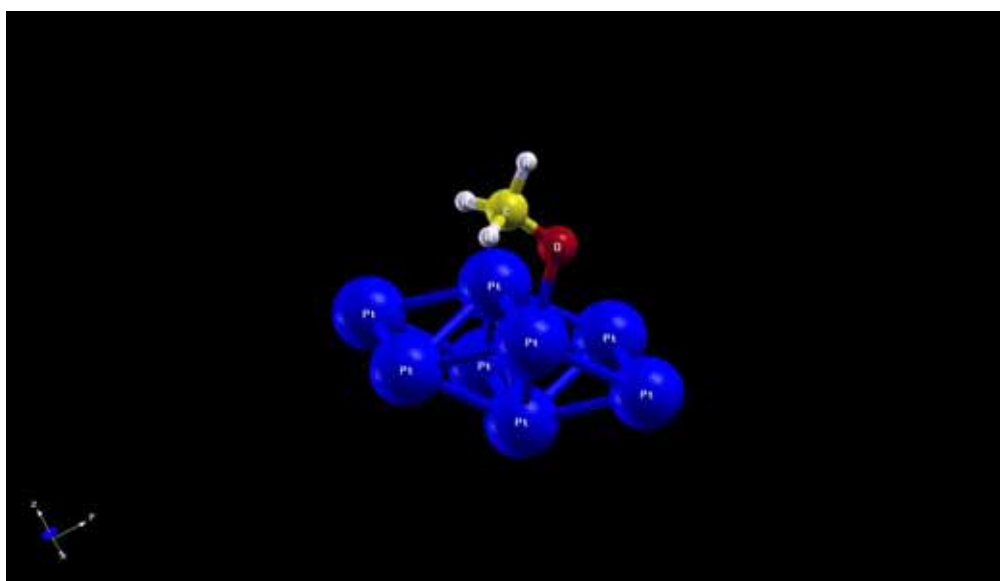


Figura 13: Sistema Substrato-Adsorbato, para simular a adsorção

Por fim, as últimas simulações visaram a influência dos sítios ativos do material para a etapa de adsorção, sendo importante, definir a configuração geométrica nessa etapa de cálculos. A Figura 14 mostra um corpo (esfera vermelha) posicionado de três formas possíveis entre 3 sítios (esferas prateadas), cujo nome é adsorção *no buraco*, entre dois sítios, ou adsorção em ponte e, por fim, a adsorção em topo, ou seja,

exatamente em cima de um único sítio. Por se tratar de uma fase intermetálica ordenada, a configuração *no buraco* é diferente, pois um dos sítios ativos é distinto dos outros, havendo no caso dois sítios ativos de platina e um de antimônio, e essa configuração, assim, será chamada de adsorção em *ponte modificada*. Os resultados serão apresentados no próximo capítulo, mas é importante salientar que este último tipo de script irá gerar dados relevantes à influência dos sítios na adsorção.

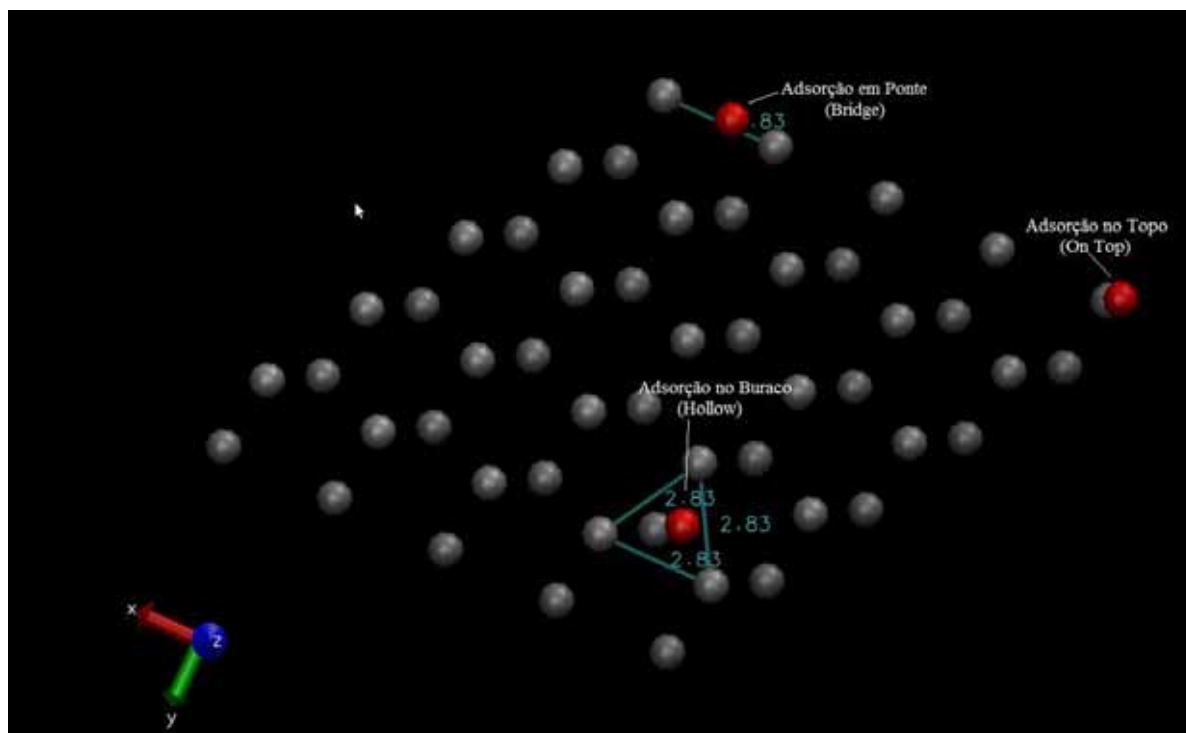


Figura 14: Configurações geométricas possíveis para a adsorção

3.4. Análise dos resultados

Antes de se definir como se analisam os dados, é necessário entender em que condições físicas e químicas estes foram obtidos. Obviamente as condições iniciais definem os dados e, conseqüentemente, a análise destes.

Todas as simulações foram realizadas sob condição de *potencial de carga zero*. Um sistema eletroquímico, como salientado introdutoriamente, depende de toda uma condição energética para que se iniciem as transformações químicas. Entretanto, mesmo com a introdução de um eletrocatalisador, muitas vezes as reações químicas ainda dependem de uma energia extra. Essa energia é diretamente proporcional à

capacidade intrínseca das espécies em se transformar. Em um sistema eletroquímico, define-se essa condição através da equação abaixo:

$$\mu_e = \mu + z.F.\Phi \quad (3.4.1)$$

No qual o potencial eletroquímico μ_e , é determinado pelo potencial químico (μ), somado a um produto de natureza elétrica ($z.F.\Phi$). Para acelerar ainda mais a reação, fazendo com que o sistema seja ainda mais eficiente, um potencial elétrico é aplicado, no qual influencia no sistema de tal forma, que reações não efetivas passam a acontecer. Nesse momento, bastando salientar que, para fazer tais cálculos, a condição para este potencial é zero, ou seja, não há energia extra para facilitar o início da reação, de forma que a transformação começa pela influência única do potencial químico. Essa condição também significa que o enfoque deste trabalho é modelar a oxidação do metanol sob eletrocatalisadores de Pt e PtSb, sem a influência do potencial no sistema.

Obviamente a influência elétrica de um ambiente de eletrodo real é significativa, bem como outros fatores ainda muito complexos a serem inseridos na modelagem inicial, que é a proposta deste trabalho.

Sob o exposto, uma vez encerrados os cálculos, todos os dados gerados são armazenados em arquivos de saída criados pelo sistema computacional. Dentre os resultados, dois são essenciais a este trabalho. Basicamente se tem interesse na energia total, tanto do sistema completo como de seus componentes, bem como nas configurações espaciais dos corpos depois de se rearranjarem com o fim das otimizações.

A energia total mostra a estrutura (configuração espacial dos corpos) que é mais estável, já que este dado é obtido através do ciclo de teste autoconsistente, e também, foi usado para se calcular a energia de adsorção. Esse parâmetro não é obtido diretamente pela simulação computacional, mas é de fácil obtenção por meio de uma simples soma de energias.

$$E_{ad} = E_{sm} - (E_m + E_s) \quad (3.4.2)$$

Em que E_{ad} é a energia de adsorção do sistema estudado, E_{sm} é a energia total do sistema substrato-adsorbato, E_m é a energia total do componente metanol no vácuo e otimizado, e, por fim E_s , é a energia total otimizada do componente superfície material.

Este cálculo não se faz completamente aproximado aos efeitos da etapa de adsorção no mundo real, pois não leva em conta a presença do potencial nem a influência do solvente, podendo os resultados, portanto ser, quantitativamente, questionados. Entretanto, mesmo sem essas considerações, cientificamente, a sistematização desta etapa, via análise da equação (3.4.2), é um modelo inicial bastante preciso, uma vez que gera dados concisos sobre a geometria da etapa de adsorção, tratando-se esse dado de suma importância para entender-se o mecanismo reacional da conversão da energia química em elétrica.

Por fim, a comparação entre os valores posicionais iniciais (anteriores aos cálculos de otimização) e finais (após a otimização) leva a compreender a movimentação da molécula frente à superfície, sendo este o primeiro passo para se entender o caminho mais provável para a decomposição do metanol, e, consequentemente, a sistematização para outros álcoois.

Os sistemas mais estáveis, ou seja, de menores energias são os preferenciais e, por meio dessa comparação, pode-se concluir que através das vias de adsorção e por meio dos posicionamentos da molécula de metanol se obtém um excelente modelo explicativo da etapa de adsorção.

CAPÍTULO 4

4. Resultados e Discussão

4.1 Parâmetro de rede

Uma vez que o sistema esteja ajustado, alguns argumentos contribuem para cálculos mais específicos e servem também para a comparação e comprovação da eficácia da própria metodologia computacional. As Figuras 15 e 16 mostram a otimização das superfícies materiais, com objetivo de se determinarem os parâmetros de rede, os quais foram comparados com os dados cristalográficos experimentais.

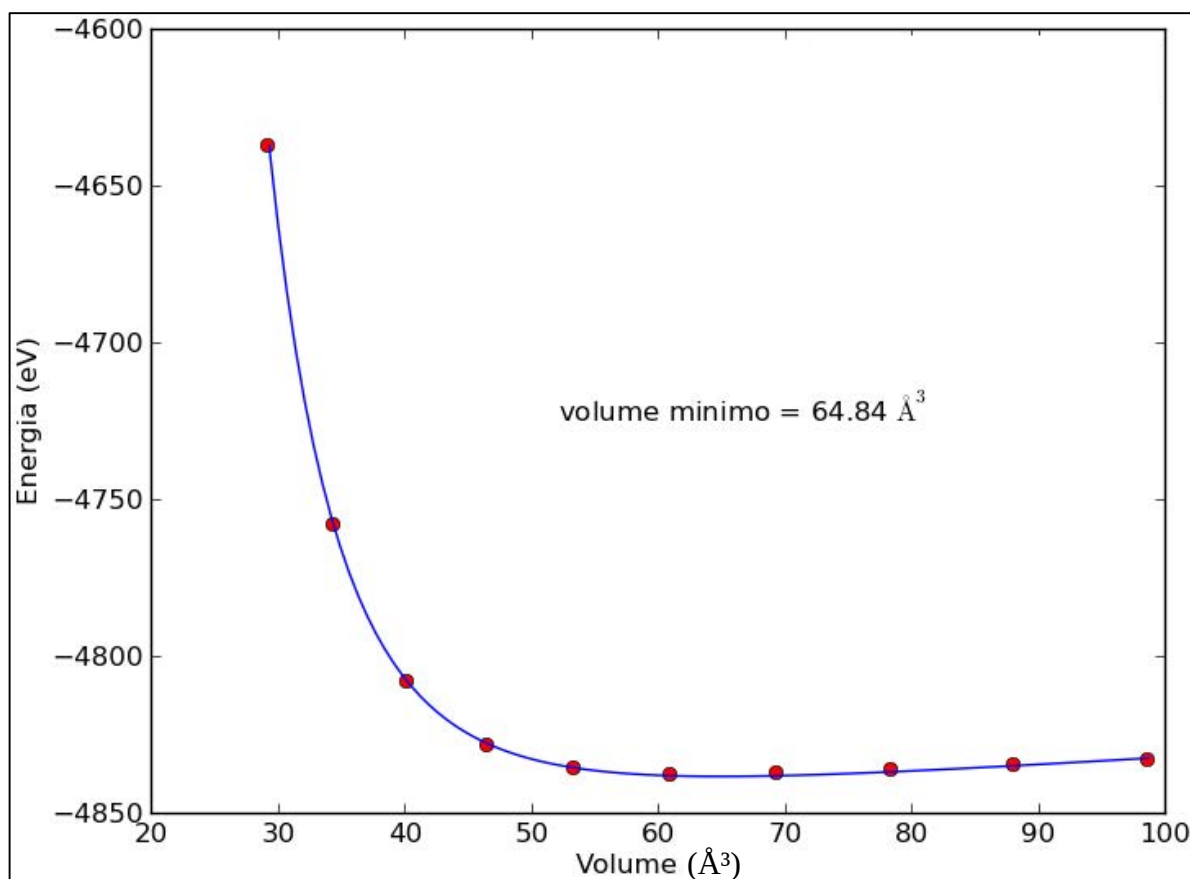


Figura 15: Energia em função do volume para a obtenção do parâmetro de rede em Pt (cfc)

A platina tem sua cristalografia definida como cúbica de face centrada e, assim, o parâmetro de rede a é obtido através da equação:

$$V = a^3 \quad (4.1.1)$$

$$a = \sqrt[3]{V} \quad (4.1.2)$$

A Figura 15 evidencia o volume cuja energia é mínima, ou seja, a estrutura cujos os corpos estão posicionados às distâncias que estabilizam o cristal. Esse resultado foi obtido testando-se a energia total do sistema, no caso, uma célula unitária de platina, em função da configuração espacial dos corpos que o compõe. Em outras palavras, o programa comprime e expande o cristal e, a cada movimentação, obtém um valor de energia.

O princípio de cálculo para a fase intermetálica é o mesmo, o que muda é a cristalografia do material e, portanto, a forma de se obterem os parâmetros de rede também foram modificados. A Figura 16 representa a curva de energia em função do volume do cristal.

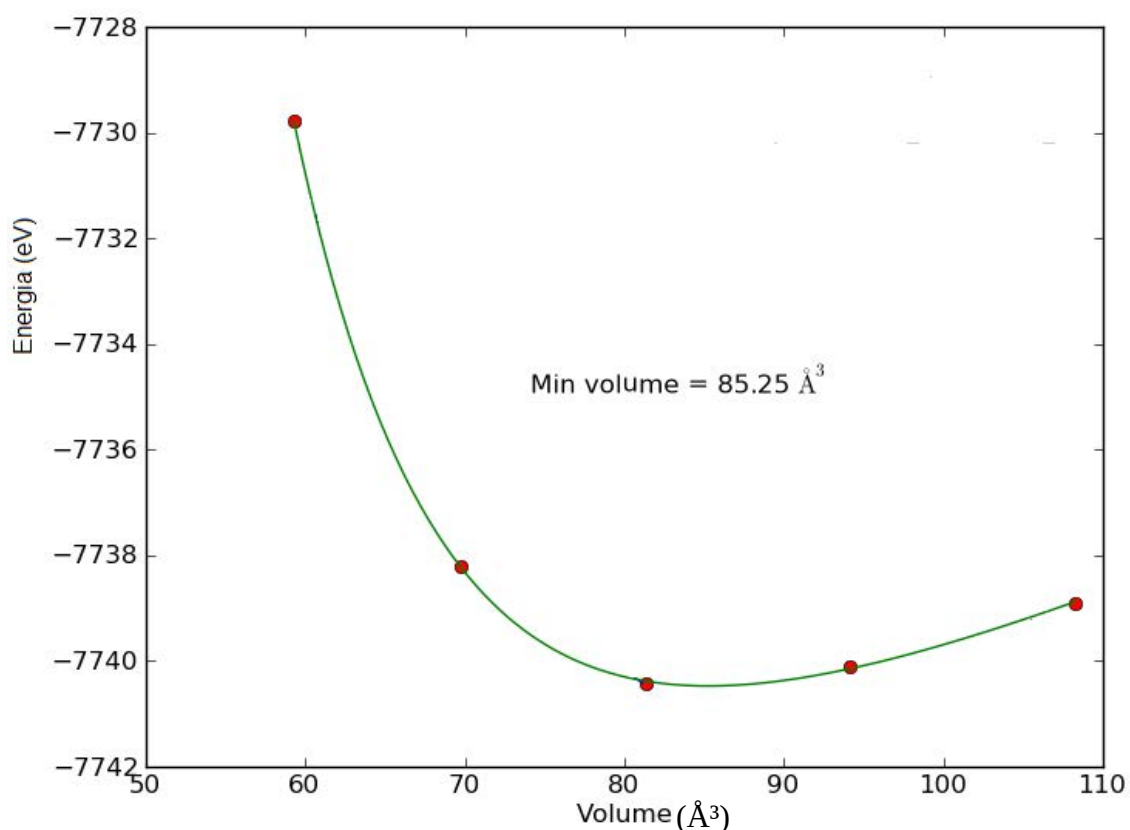


Figura 16: Energia em função do volume para a obtenção dos parâmetros de rede em PtSb (hc)

O objetivo desses cálculos foi encontrar a estrutura, cujo volume apresenta a menor configuração de energia, uma vez que esta característica representa a estabilidade do cristal. Para a platina não se percebe uma clara diferença nos valores de energia após o volume atingir $53 \text{ \AA}^3$, entretanto, para a fase intermetálica ordenada percebe-se claramente que há um ponto de mínimo na curva, ponto este salientado no gráfico ($85,25 \text{ \AA}^3$). Mesmo a curva da platina visualmente, tão evidente ponto de mínimo, o sistema o define em $64,84 \text{ \AA}^3$.

O intermetálico PtSb é hexagonal e, portanto, possui parâmetros a e c . A razão de c/a gira em torno de 1,633, (CALLISTER e RETHWISCH, p. 35, WHITE, RODGERS e LE PAGE, 2002). Assim, para que os parâmetros de rede sejam obtidos, foi utilizado as seguintes equações simples:

$$V = \frac{3\sqrt{3}}{2} \cdot a^2 \cdot c \quad (4.1.3)$$

Como c/a é 1,633, $c = 1,633 \cdot a$, assim:

$$V = \frac{3\sqrt{3}}{2} \cdot 1,633 \cdot a^3 \quad (4.1.4)$$

A Figura 16 apresenta a curva para a obtenção do volume mínimo do material. Por meio da equação (4.1.4), obtêm-se os parâmetros a e c . A Tabela a seguir compila de forma sistematizada os valores obtidos e a comparação com os valores experimentais de WHITE, RODGERS e LE PAGE, 2002.

Tabela 3: Resultado do ajuste do parâmetro de rede e comparação com a metodologia experimental

Material	Sistema	Grupo Espacial	Parâmetro de rede teórico (Å)		Parâmetro de rede experimental (Å)		Desvio
			A	C	A	C	
Pt	Cúbico	$Fm\bar{3}m$ (225)	3,85	3,85	3,92	3,92	-1,8
PtSb	Hexagonal	$P6_3/mmc$ (194)	4,21	5,56	4,14	5,48	+1,7

Os resultados obtidos para ajuste do cálculo levam a uma relevante precisão quando comparados aos resultados da literatura. Os erros representados estão dentro do limite aceitável cientificamente, garantindo não só a acurácia para os cálculos futuros, como a eficiência da metodologia quando em prova frente às práticas experimentais já tão bem sedimentadas na ciência.

4.2 Vias de adsorção

Com o sistema todo estabilizado e ajustado, as simulações foram realizadas para se obterem informações sobre a via de adsorção do metanol em superfície eletródica de platina. A platina foi cortada em sua superfície (111), como mostra a Figura 17 a seguir:

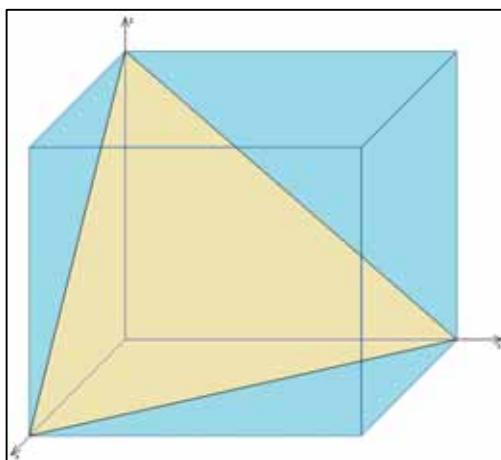


Figura 17: Plano (111) para um cristal cúbico

O plano (111) foi escolhido por ser o mais populoso em número de sítios. O metanol se adsorve a um sítio por meio do carbono ou pelo oxigênio de sua estrutura.

Para determinar as energias de adsorção, como introduzido na sessão 3, do capítulo anterior, simula-se o sistema a fim de se obter a energia de convergência desse. Portanto, esta configuração será a mais estável. Com seu valor energético pode-se descontar, da soma das energias obtidas dos componentes em separado o valor de energia do sistema adsorvido, caracterizando-se, assim, a energia de adsorção.

Inicialmente foi inserida a molécula a uma distância de 2,0 Å, distância esta que provoca o desequilíbrio do sistema, pois há grande repulsão entre os núcleos atômicos envolvidos, sendo, totalmente desfavorável energeticamente, o que obriga, assim, uma otimização conforme já salientado anteriormente. Determinou-se essa condição abrupta para que o sistema pudesse iniciar cálculos referentes à interação dos componentes. Para uma distância elevada não haveria interação e o programa não teria parâmetros que levassem a migração da molécula a uma posição de interação com a superfície. O valor estipulado é aproximadamente o dobro da distância entre o átomo de carbono e de oxigênio. A uma distância muito elevada, não haveria energia suficiente para que o programa aproximasse a molécula da superfície, e, dessa forma, normalmente em todos os trabalhos computacionais, configura-se a molécula muito próxima à superfície fazendo com que a repulsão natural das eletrosferas dos corpos envolvidos provoque o rearranjo espacial para o sistema. A molécula de metanol configurada, portanto, obedece a esses preceitos e foi colocada em uma configuração geométrica em topo, com relação ao sítio ativo da superfície.

As figuras 18 e 19 são respectivamente as imagens antes e depois do ciclo de otimização.

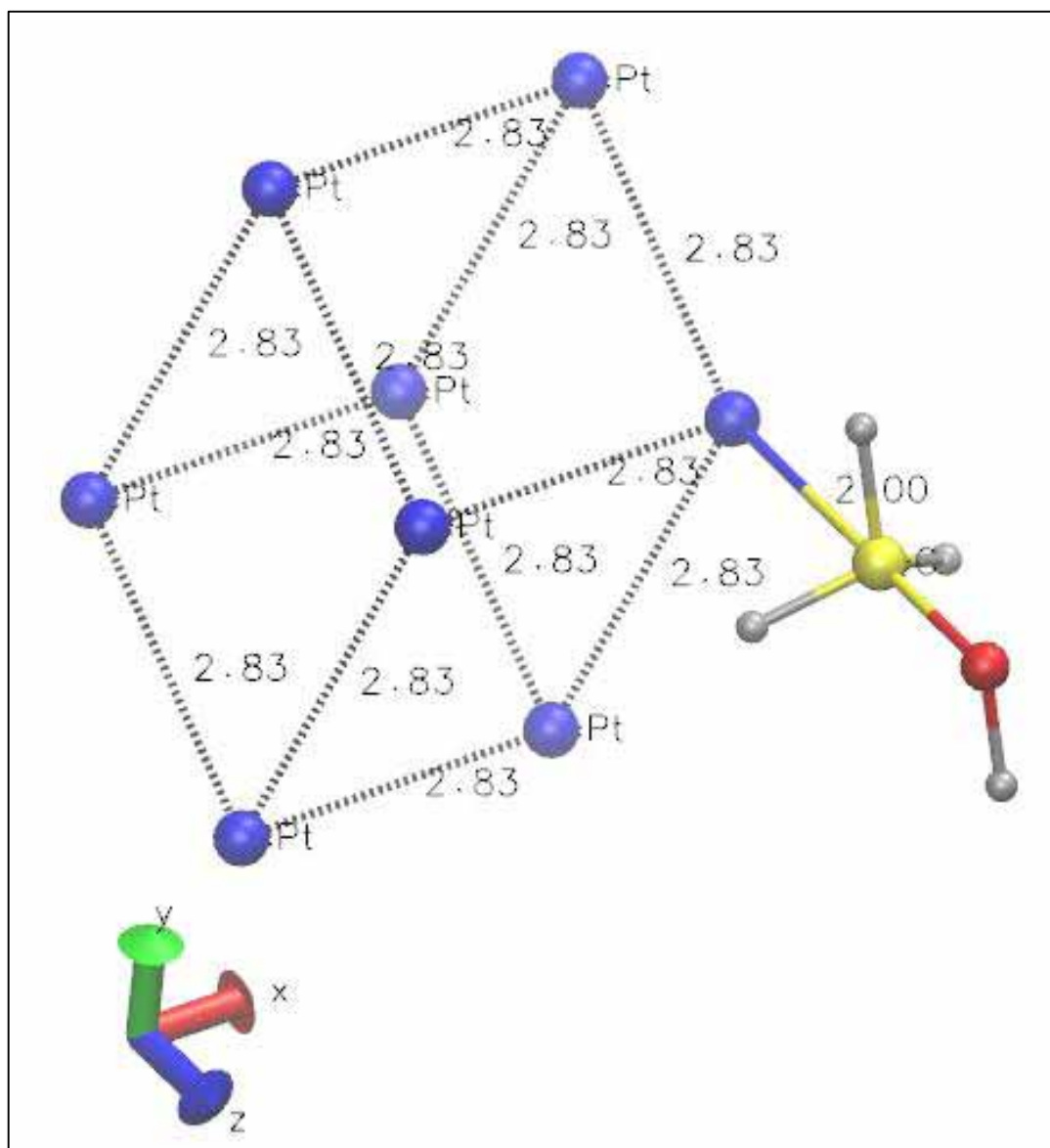


Figura 18: Adsorção à superfície Pt(111) via átomo de carbono. Sistema não otimizado

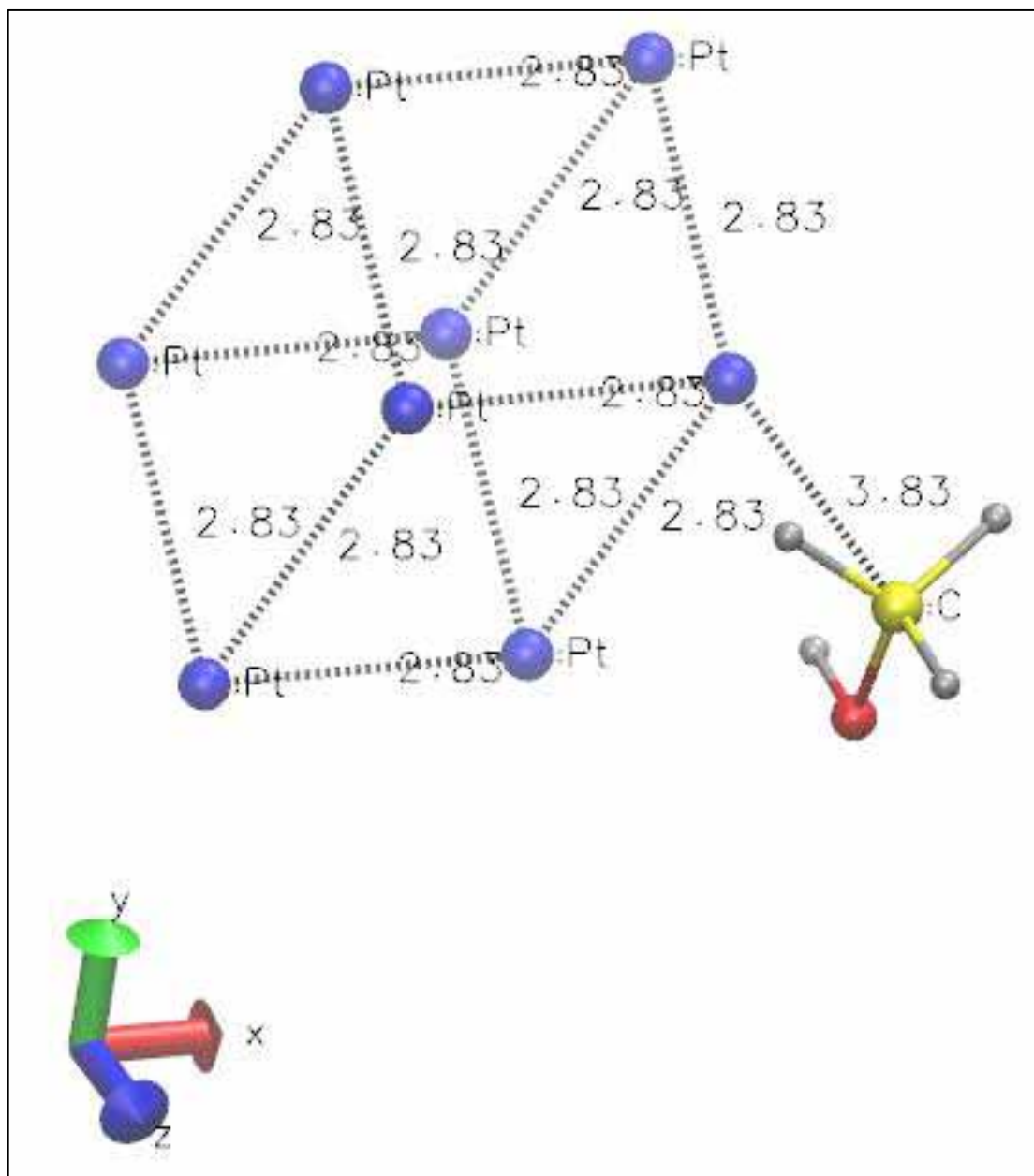


Figura 19: Adsorção à superfície Pt(111) via átomo de carbono. Sistema otimizado

O mesmo procedimento metodológico é aplicado, para a via de adsorção oxigênio. É possível determinar que a adsorção via átomo de oxigênio sofre menor repulsão em comparação à adsorção via átomo de carbono, mostrando uma certa preferência por esta via. Este fenômeno, também, apresenta concordância com o ocorrido no mundo real, uma vez que o grupo metil possui maior impedimento estérico, se comparado com o grupo hidroxila. As Figuras 20 e 21 representam tais configurações.

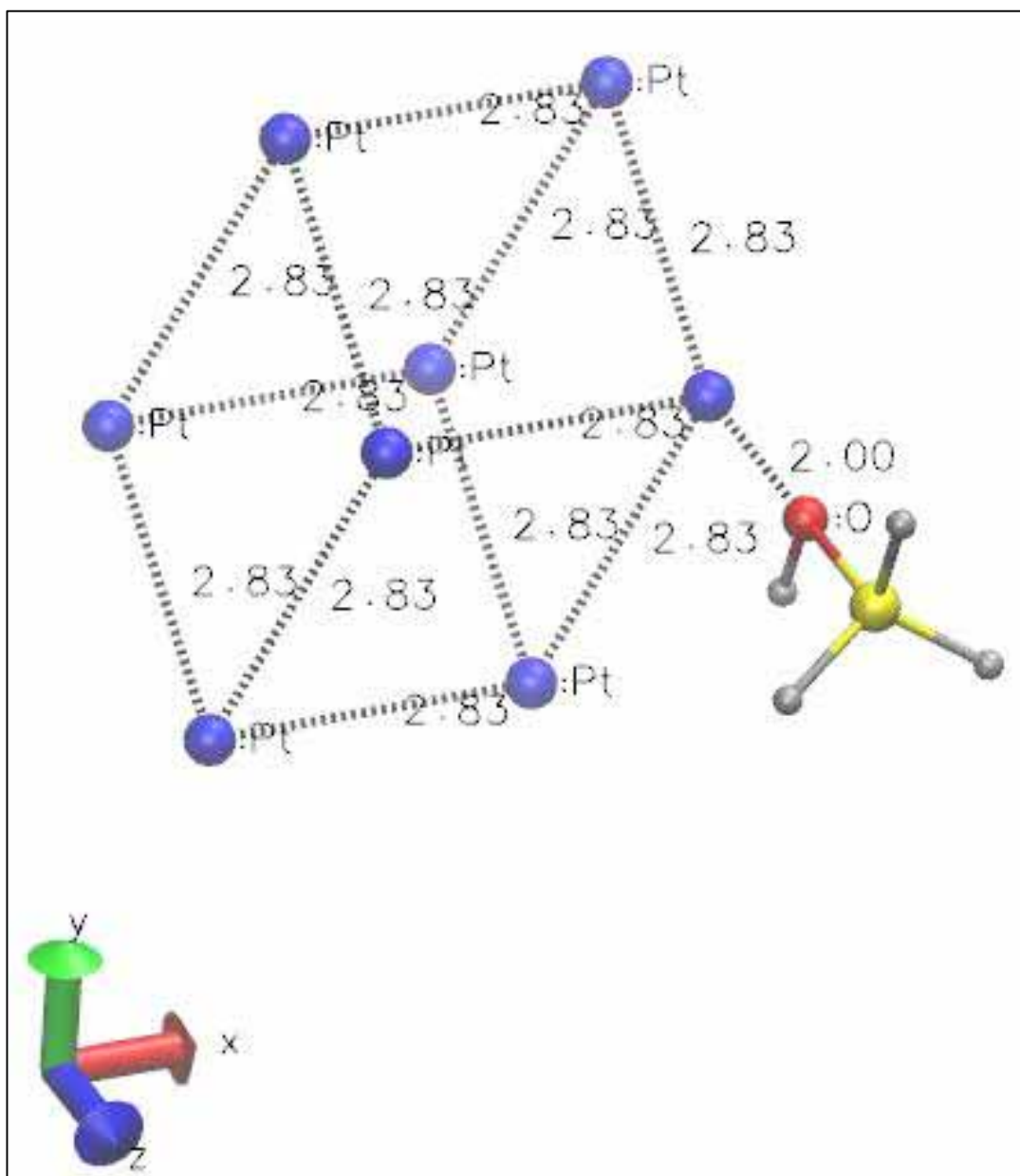


Figura 20: Adsorção à superfície Pt(111) via átomo de oxigênio. Sistema não otimizado.

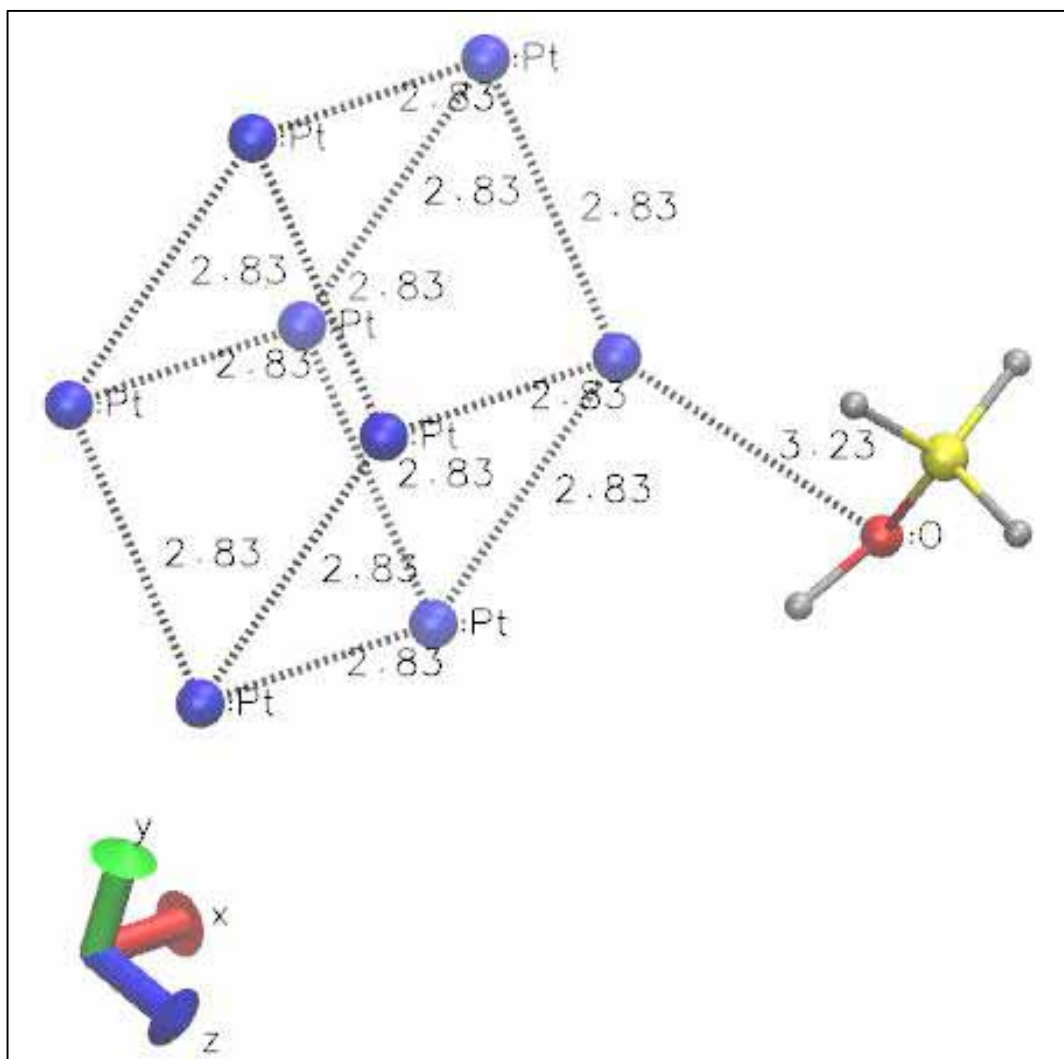


Figura 21: Adsorção à superfície Pt(111) via átomo de oxigênio. Sistema não otimizado.

A Tabela a seguir compila os valores para a energia de adsorção em cada via, bem como as distâncias de ligação.

Tabela 4: Relação dos dados de energia e repulsão para cada via de adsorção (nota de rodapé os *)

Superfície	Via de adsorção	Modo de Adsorção	Energia de Adsorção (eV)	Comparativo (eV)	Distância Final (Å)
Pt	Oxigênio	Em topo	- 0.29	¹ -0,27	3,23
Pt	Carbono	Em topo	- 0.26	² -0,27	3,83

¹ NIU, JIAO, *et al.*, 2010

² GUO, TIAN, *et al.*, 2014

A Tabela 4 mostra uma quase indistinguível vantagem energética ao sistema substrato-adsorbato, quando a via de ligação química é o oxigênio, sendo, entretanto, a repulsão para o átomo de oxigênio significativamente menor em comparação ao átomo de carbono. Outro importante detalhe é a natureza negativa do valor, indicando que, a adsorção do metanol seja espontânea. Sugere-se que, devido à significativa diferença de eletronegatividade em prol do oxigênio quando comparado ao carbono, a ligação covalente entre o átomo e a superfície possua um maior caráter iônico, sendo, assim, a distância menor que a interação química entre o carbono e a superfície, levemente mais energética.

O resultado aqui obtido, para o oxigênio, concorda com o trabalho teórico NIU, JIAO, *et al.*, 2010. Nesse, foi realizado o estudo sobre o mecanismo reacional da decomposição do metanol, partindo da etapa de adsorção via oxigênio. As simulações foram configuradas sob gradiente de aproximação GGA, energia de corte de 350 eV, modelagem periódica com vácuo de aproximadamente 4 camadas. Os pontos k foram delimitados em (4x4x1) e o grau de recobrimento na razão de 1/6. Para tais simulações, os autores usaram Pt(111), Pt(110) (1x1 – monocamada), Pt(110) (1x2 duas camadas), além de simulações em Pt(111) com defeitos específicos. As energias de ligação, incluindo a interação entre o adsorbato e o substrato, são resultados da simples aplicação da diferença entre a energia do sistema para as energias dos componentes em separado. Por fim realizaram estudos sobre as configurações espaciais de adsorção, em topo, em ponte e intersticial (no buraco). Como exposto as configurações de NIU, JIAO, *et al.*, 2010 são iguais as realizadas neste presente trabalho, de forma que, é possível se comparar os resultados para a adsorção em Pt(111) em topo. Os autores obtiveram -0,27 eV para a adsorção via oxigênio, uma diferença de +0,02 eV para os -0,29 eV obtidos no estudo aqui proposto. Sugere-se que tal mudança pouco significativa seja resultado do ajuste do parametro k que foi mais refinado no exposto aqui.

Foi observado, tanto neste trabalho como em pesquisas citadas anteriormente, que a adsorção via o átomo de oxigênio parece ser levemente favorável, entretanto, na realidade, existem muitos indícios de que há a adsorção via o elemento carbono e que esta ocorre quase com a mesma frequência que por meio do oxigênio. Nos trabalhos teóricos, DELBECQ e SAUTET, 1993; ISHIKAWA, LIAO e CABRERA, 2000, experimental IWASITA, 2002, fica claro que existe a interação direta do átomo de carbono com a superfície.

No trabalho GUO, TIAN, *et al.*, 2014, foi realizado, através de simulações DFT, o estudo da decomposição do metanol em platina. Para tanto, os autores simularam clusters $Pt_{(7)}$, devido à estabilidade da estrutura. Apesar de ser um sistema diferente, foi determinado as energias das ligações das possíveis estruturas químicas formadas nos mecanismos sugeridos. Como resultado, a quebra da ligação C – H se dá em 0,27 eV, sendo um fenômeno exotérmico. Se o mecanismo reacional iniciar-se pela adsorção do carbono, haverá o rompimento da ligação C – H (do grupo metil), necessitando de energia equivalente a tal quebra para que haja a adsorção. O resultado de -0,26 eV, obtidos neste trabalho, portanto, conforma-se com os -0,27 eV apresentados em GUO, TIAN, *et al.*, 2014.

As vias de adsorção pelo oxigênio e pelo carbono são plausíveis. Os resultados apresentados nesse trabalho, bem como em outros estudos apontam que não há uma via preferencial, sendo, portanto, outro fator que não a estrutura da molécula a caracterizar a etapa de adsorção.

Por fim, a distância de ligação entre os átomos das vias de conexão e os hidrogênios relativos, também contribuem ao entendimento de não haver uma preferência por uma via em específico, ainda sim, promove o entendimento que existirá o rompimento de uma ligação, conseqüentemente, ocorrerá uma transformação química. Tendo em vista que, entre o sistema inicial e o sistema otimizado, houve pequena variação em seus valores, tanto para a via de oxigênio quanto para a via de carbono. A Tabela 5 demonstra os valores compilados.

Tabela 5: Variação de distância entre os sistemas iniciais e otimizados para as vias de adsorção.

Espécie	Distância inicial (Å)	Distância final (sistema otimizado (Å))	Variação (Å)
C – H ₁	1,01	1,01	0,00
C – H ₂	1,01	1,01	0,00
C – H ₃	1,20	1,23	0,03
O – H	0,94	0,96	0,02

Observa-se que há uma pequena variação entre a distância dos átomos de carbono e um de seus hidrogênios no grupo metil (de 3 átomos de hidrogênio). Tal modificação ocorre, inicialmente, no átomo que já possuía maior distância inicial, o

que sugere grande convergência com os ocorridos no mundo real, visto que, a energia de ligação é inversamente proporcional à distância. A variação para a via de oxigênio tem valor próximo ao distanciamento provido na via de carbono, em números arredondados, na ordem de 0,02 Å e 0,03 Å, respectivamente, entretanto, é necessário salientar que, em termos de simulação para cálculos referentes a distância, seria preciso ajustes mais específicos a obtenção de tais dados, e, conseqüentemente, uma maior expressividade quantitativa para esse resultado. Todavia, escopo desse trabalho, os resultados mostram que, com a variação na ligação do átomo adsorvido e seu relativo hidrogênio, é possível concluir que haverá a quebra dessa ligação, dando início a oxidação do metanol, através de um mecanismo reacional específico.

4.3 Comparativo entre PtSb e a Pt pura

O material aqui utilizado diz respeito à fase intermetálica ordenada de PtSb em seu plano (11 $\bar{2}$ 1) por ser mais populoso em número de sítios, (como já salientado no capítulo 1 deste trabalho). O material foi escolhido não somente em razão de sua potencial aplicação científica e experimental da etapa de adsorção. Vale lembrar que, o intermetálico é um possível substituto para a platina pura como material eletrocatalisador (INNOCENTE e ÂNGELO, 2006; PINTO, SILVA, *et al.*, 2008; PINTO, 2009), portanto, tem seu valor no contexto tecnológico.

Apesar de já bem definido no capítulo 1, importa ressaltar que a característica de limitar a força da ligação de adsorção, consequência do efeito de terceiro corpo, é muito interessante, pois uma adsorção menos efetiva significará uma dessorção também mais facilitada, compreendendo, em outras palavras, que a limitação na força da interação da molécula com a superfície diminuirá proporcionalmente o efeito de envenenamento do material. Esse fato será detalhado novamente mais à frente.

Dentro do contexto da capacidade do material como eletrocatalisador, alguns pontos são essenciais cientificamente. Os resultados em platina (GREELEY e MAVRIKAKIS, 2002; IWASITA, 2002; NIU, JIAO, *et al.*, 2010) mostram que o material é um bom eletrocatalisador. Esses trabalhos, bem como os resultados aqui mostrados, levam à conclusão de que o metanol apresenta elevada estabilidade referente à energia de adsorção, fato comprovado pelos valores baixos para a energia

de adsorção. Entretanto, como explicitado em muitos trabalhos (citados na introdução deste), a platina sofre potencial envenenamento.

A superfície de PtSb apresenta valores de adsorção mais elevados e, se uma energia de adsorção é elevada, aumenta-se também a propensão do envenenamento da superfície. Pode-se esperar que, frente à platina pura, a fase intermetálica ordenada de PtSb apresente desempenho significativo. A Tabela a seguir compara os resultados obtidos.

Tabela 6: Comparativo entre o metal puro e a fase intermetálica ordenada.

Via de Adsorção	Configuração	Material	Energia de Adsorção (eV)
Oxigênio	Em topo	Pt	-0,28
Carbono	Em topo	Pt	-0,26
Oxigênio	Em topo	PtSb	+0,13
Carbono	Em topo	PtSb	+0,20

Com uma energia maior para se adsorver, será necessário menos esforço para haver a dessorção, o que gera mais eficiência do eletrodo a longo prazo. No trabalho experimental (ZHANG e XIA, 2006) comprova-se esse comportamento. Apesar da Pt ainda apresentar melhores resultados como eletrocatalisador, a fase intermetálica ordenada é um interessante substituto para o metal puro, pois apresenta um desempenho quase tão bom, sendo, porém, menos suscetível ao envenenamento pelo monóxido de carbono (SANTOS, PINTO, *et al.*, 2013). Outro fator preponderante refere-se à inserção de metais não nobres à estrutura da superfície a qual diminui a quantidade de material nobre (nesse caso platina) para a produção do eletrodo, reduzindo o custo do mesmo.

Com o propósito de se fazer uma comparação sistemática em platina, convém ressaltar que se apresenta valores negativos de -0,29 eV para a via de oxigênio e -0,26 eV para a via de carbono, enquanto na superfície de PtSb os valores para a energia de adsorção estavam na faixa de 0,13 eV a 0,20 eV positivos. Como salientado, os valores negativos sugerem uma adsorção espontânea, por consequência, energias positivas indicam que tal etapa não ocorre espontaneamente. Tal fato pode levar à conclusão precipitada de que o material PtSb não seja um substituto plausível para a platina como material eletrocatalisador, porém, como já

bem discutido, um sistema eletrocatalítico real está sob efeito de um potencial, o que favorecerá naturalmente que ocorra a adsorção mesmo em PtSb, já que esse fator externo fornece a energia necessária para que a transformação se inicie. Não obstante, na realidade, por se tratar de uma energia menor, a PtSb pode apresentar vantagem significativa frente ao material de Pt, pois apresentará adsorções mais fracas, o que favorece o processo de dessorção, como já salientado, limitando, assim, o envenenamento da superfície.

4.4 Influência dos sítios na etapa de adsorção

As simulações foram realizadas no mesmo padrão de se posicionar a molécula de metanol energeticamente desfavorável frente à superfície (a apenas 2 Å de distância), entretanto, neste momento do trabalho, por se tratar de uma análise dos sítios ativos, tal simulação se deu nas três possíveis configurações geométricas, ou seja, analisaram-se, além das duas vias possíveis de adsorção, os três possíveis modos de conformação para tal etapa. Simulou-se, nos mesmos padrões de ajuste já discutidos, uma configuração em topo (exatamente acima de um sítio ativo), uma adsorção em ponte (exatamente em meio a dois sítios ativos) e, por fim, na configuração de ponte modificada (em meio a um “buraco” formado por dois sítios ativos de platina e um átomo de antimônio).

A configuração de ponte modificada, tanto para a via de carbono quanto para a de oxigênio, mostram que a molécula está inserida em meio ao triângulo formado pelos dois átomos de platina e um de antimônio. Apesar de se parecer com a configuração em buraco, a interação com os átomos de platina é totalmente diferente da interação com o átomo de antimônio, motivo da diferenciação apresentada neste trabalho.

As imagens geradas pelo simulador estão em consonância com os resultados energéticos de cada sistema estudado.

Adsorções possíveis por meio do átomo de Carbono.

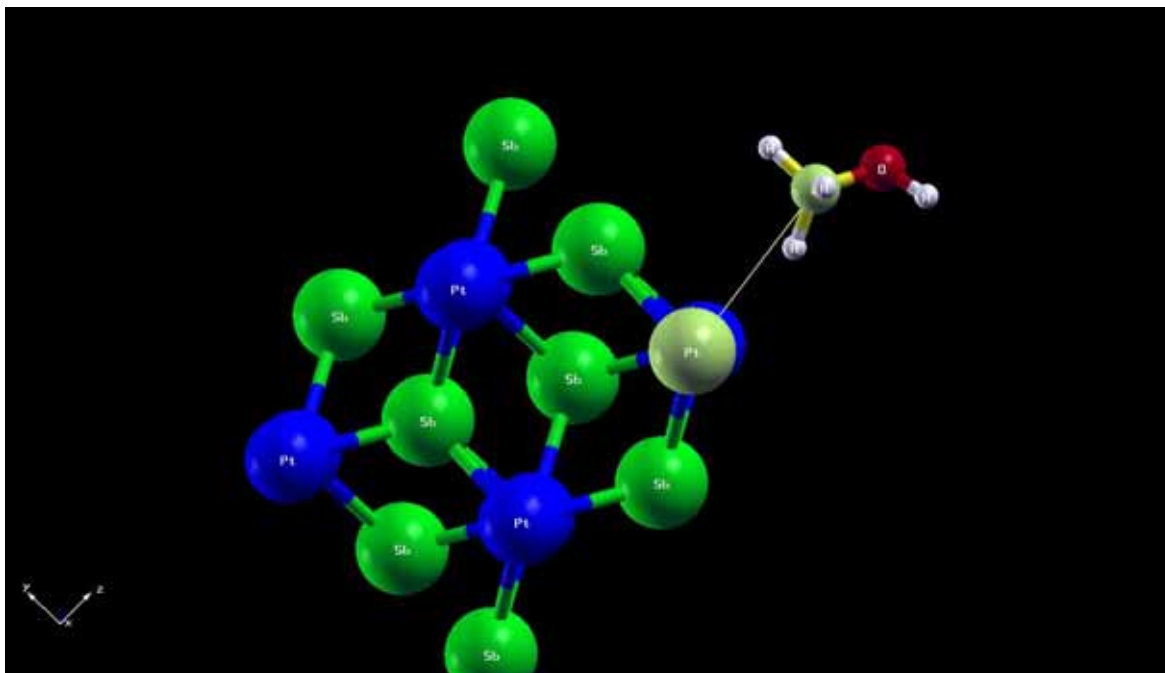


Figura 22: Adsorção em topo de metanol via carbono em PtSb

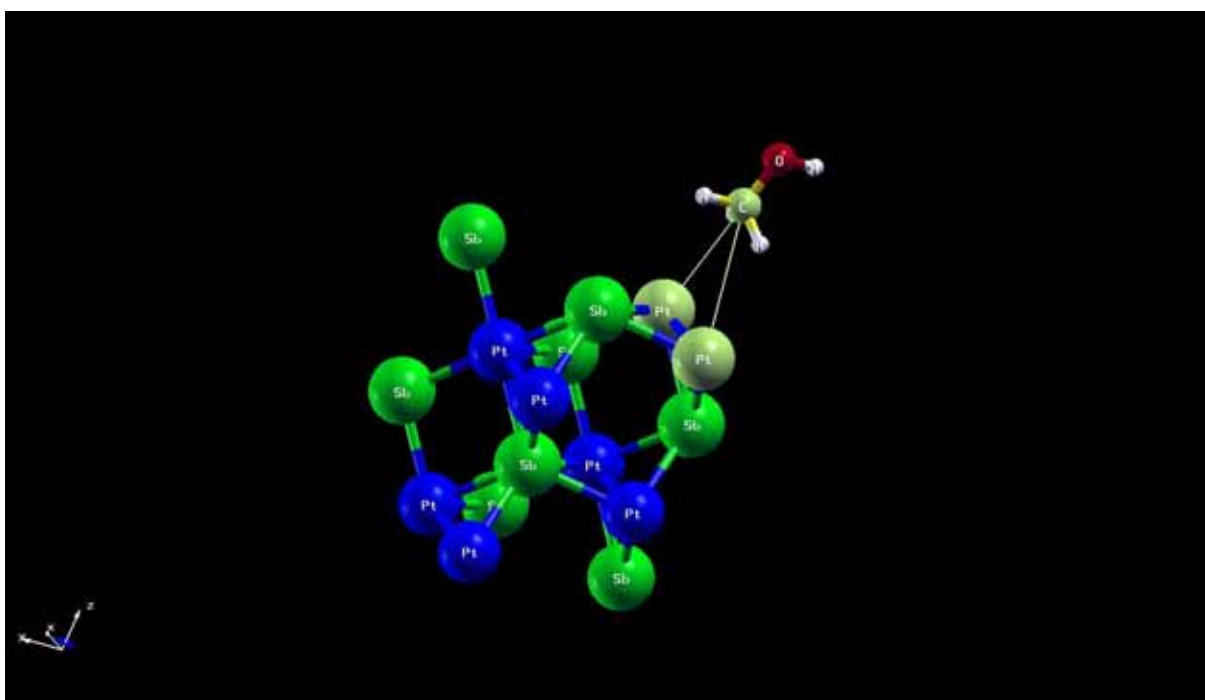


Figura 23: Adsorção em ponte de metanol via carbono em PtSb

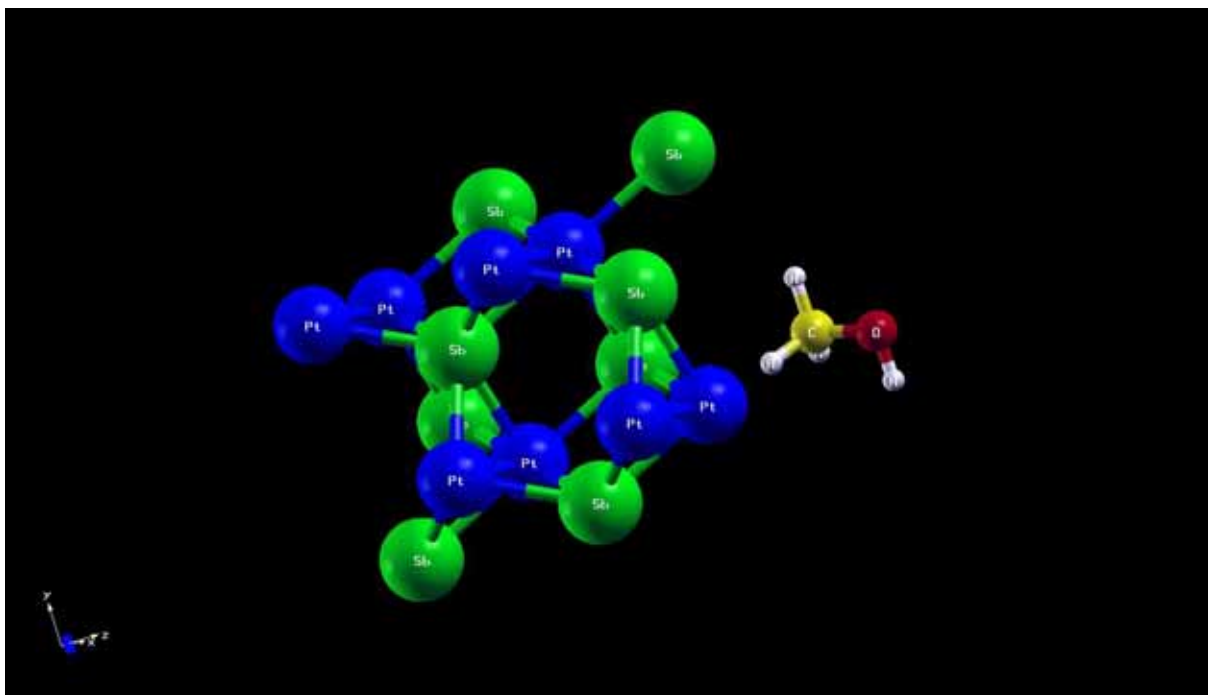


Figura 24: Adsorção em ponte modificado do metanol via carbono em PtSb

Adsorções possíveis por meio do átomo de Oxigênio.

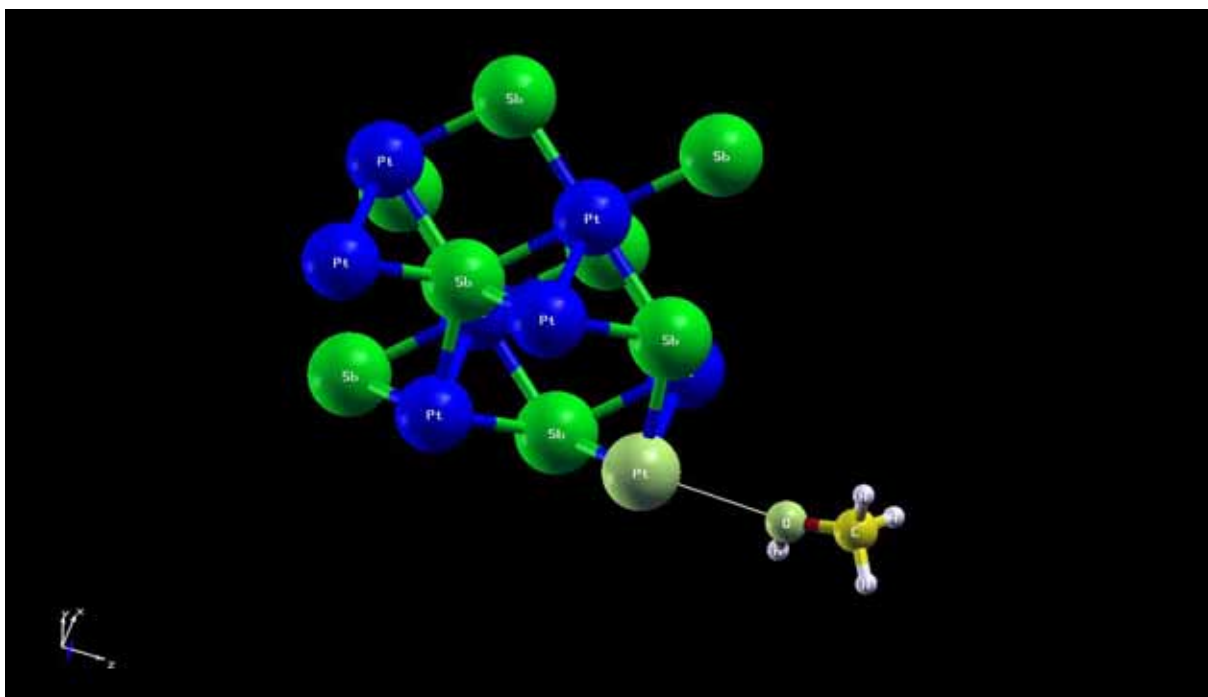


Figura 25: Adsorção em topo de metanol via oxigênio em PtSb

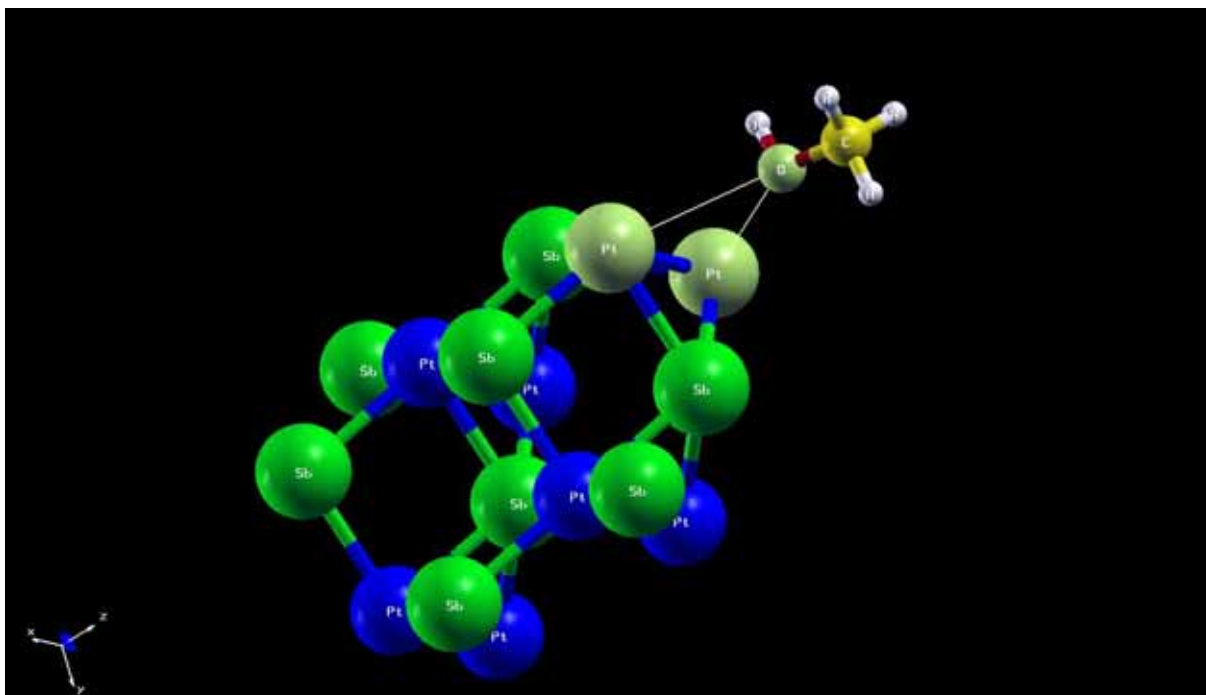


Figura 26: Adsorção em ponte de metanol via oxigênio em PtSb

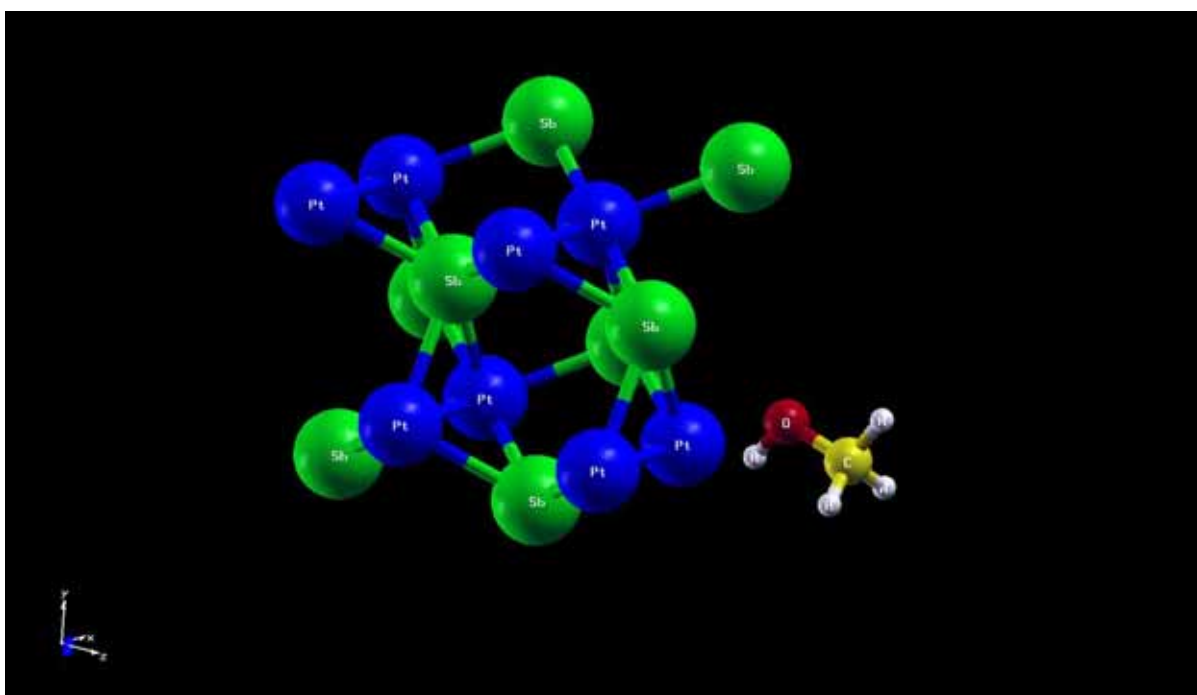


Figura 27: Adsorção em ponte modificado do metanol via carbono em PtSb

A Tabela abaixo compila os resultados referentes às energias de adsorção para cada uma das configurações e vias possíveis.

Tabela 7: Dados de energia e distâncias dos seis possíveis sistemas.

Material	Via de Adsorção	Configuração	Energia de Adsorção (eV)	Distância Final (Å)	Repulsão (Å)
PtSb	Oxigênio	Em topo	+0,13	2,99	0,99
PtSb	Oxigênio	Ponte	+0,16	3,49	1,49
PtSb	Oxigênio	Ponte Modif.	+0,17	3,54	1,54
PtSb	Carbono	Em topo	+0,20	3,65	1,65
PtSb	Carbono	Ponte	+0,18	3,62	1,62
PtSb	Carbono	Ponte Modif.	+0,12	3,59	1,59

A Tabela 7 mostra a influência dos sítios sobre os sistemas, revelando que, para cada tipo de configuração, há uma via de adsorção com vantagem energética para essa etapa. Para a via de oxigênio, a configuração em topo é mais facilitada, pois necessita de menor energia para ocorrer, entretanto, ainda assim, tal vantagem é de 0,04 eV, em comparação à configuração de ponte modificada, sugerindo que, apesar de vantajoso, a adsorção pode ocorrer pela via em ponte modificada. No carbono esse comportamento se inverte, mostrando vantagem para a configuração de ponte modificada, porém, com uma maior diferença (de 0,08 eV), se comparada com a forma em topo. Sugere-se que, para essa via, há a repulsão dos hidrogênios do grupo metil, com a estrutura do cristal, o que faz que tal impedimento aumente levemente a diferença entre as configurações citadas.

No tocante dos resultados em si, na configuração em topo, há o favorecimento da adsorção pela via de oxigênio, uma vez que o valor de 0,13 eV é o menor resultado de energia de adsorção, dentre as três formas geométricas do sistema adsorbato-substrato possíveis para tal via. No caso da adsorção pelo átomo de carbono, a configuração favorecida é a de ponte modificada com um valor de 0,12 eV de energia para a adsorção.

Aqui se sugere que estas características resultam da influência dos sítios ativos presentes para a etapa de adsorção, mais especificamente, sobre o número de sítios disponíveis ou não para o início do mecanismo de transformação química. É consenso em meio científico que as eletroxidações ocorrem dependentemente do número de sítios ativos do eletrodo, de forma mais específica sendo que algumas transformações acontecem somente se um dado número de sítios estiver disponível. No trabalho,

MUKOUYAMA, KIKUCHI, *et al.*, 2006, foi proposto um mecanismo reacional, para um dos possíveis subprodutos da oxidação do metanol, o ácido fórmico ($HCOOH$). Tais mecanismos são plausíveis devido à disponibilidade exata de sítios ativos, que irão propiciar a transformação das moléculas. Por exemplo, para que haja a oxidação e a formação de dióxido de carbono, o mecanismo proposto, no mesmo trabalho, mostra que são necessários três sítios livres, em consonância com BORONAT-GONZÁLEZ, HERRERO e FELIU, 2013.

Uma vez que o número de sítios superficiais ativos influencia na mecanística da reação, é razoável esperar que a transformação química da molécula terá relação direta com a conformação estrutural da superfície, bem como com a configuração de adsorção (em topo, de ponte ou em ponte modificada), já que tais características são estruturais.

Sugere-se que, devido à disponibilidade maior de sítios quando a configuração de adsorção se dá em ponte modificada, a via de adsorção preferencial seja o carbono, respaldado no valor de energia de adsorção mais baixo (0,12 eV), quando comparado com as outras configurações (em ponte e em topo, respectivamente, 0,18 eV e 0,20 eV). O comportamento inverso é observado para a adsorção via oxigênio. Para que a oxidação inicie-se por essa via, necessita-se, provavelmente, que haja um número menor de sítios, favorecendo-se assim, a configuração em topo, corroborada pelo valor obtido (0,13 eV) em comparação com os valores alcançados para as outras configurações (em ponte e em ponte modificada, respectivamente, 0,16 eV e 0,17 eV). Convém ressaltar que as energias mais baixas sugerem uma maior estabilidade e, conseqüentemente, uma estrutura mais favorável e provável de existir no mundo real.

Um detalhe mais elementar também fundamenta essa discussão e a ela da credibilidade. O número de ligações químicas que cada elemento pode realizar é obedecido em cada configuração. Na interação em topo forma-se apenas uma ligação química com a superfície. O oxigênio, dessa forma, se ligará preferencialmente nessa configuração. Uma vez que a ligação entre o elemento e o carbono é muito forte e difícil de ser rompida, haverá a abstração do hidrogênio da hidroxila, e este elemento (oxigênio) ficará estabilizado quando completar a segunda ligação com o sítio da superfície. O mesmo efeito ocorre com a molécula quando a via é o carbono, não obstante, a química do carbono permite formar mais de uma ligação. Como no metanol o carbono está ligado a três átomos de hidrogênio (grupo metil), o material eletrocatalisador exercerá força em mais de uma ligação, gerando a abstração dos

prótons ligados ao carbono, haverá, assim, a necessidade de se formar em até três ligações com a superfície para estabilizar este elemento (carbono). Obtém-se tal configuração geométrica mais facilmente quando a molécula está posicionada em meio aos dois sítios de platina e do terceiro corpo, que é o antimônio, sendo esta configuração, mais favorecida quando a via de adsorção é o carbono.

Por fim, discutindo-se os valores acima citados, tais quais, entre -0.3 e 0.3 eV, que sugerem, devido à grandeza do valor, uma adsorção física, fato baseado em que a químissorção tem uma energia disponível de aproximadamente 200 kJ.mol^{-1} , ou seja, uma energia suficiente para resultados muito mais expressivos numericamente. É necessário que se leve em conta que o estudo aqui proposto trata de uma reação de eletrodo, portanto, no mundo real, tem-se a influência do potencial, que ajudará no processo de adsorção.

Como já salientado, no item 3.4, um processo eletródico sofre efeitos de natureza elétrica e química, sendo, no estudo em pauta, o enfoque puramente na natureza química, por conseguinte, os resultados obtidos nesse trabalho têm relevantes descontos em sua ordem de grandeza.

Outro fator que deve ser ressaltado é a ausência da interferência dos solventes. O metanol está em meio a um solvente, sendo óbvio que há interação entre o solvente e a superfície, bem como entre o solvente e a molécula, a qual, com certeza, influenciará no valor real das adsorções. Ainda assim, a modelagem proposta preenche, cientificamente, a ausência de explicação de como se dá a etapa de adsorção, na qual fica claro que os sítios ativos mais próximos à superfície, bem como o número exato de sítios, irão caracterizar a etapa de adsorção, quanto de sua via, e, consequentemente, no mecanismo reacional completo.

CAPÍTULO 5

Conclusões

Neste trabalho foram apresentadas simulações computacionais, tendo como fundamento os princípios no formalismo DFT para caracterizar a etapa de adsorção da oxidação do metanol em superfícies metálicas de platina e fases intermetálicas de platina antimônio. Conclui-se que:

A metodologia computacional apresentada mostrou-se eficiente, pois gerou dados em nível atômico-molecular, não passíveis de serem observáveis com as técnicas experimentais mais avançadas da atualidade, entretanto, ainda assim, completamente paralela à prática, sendo, portanto, muito efetiva se usada em conjunto com as metodologias mais convencionais.

Existe a adsorção do metanol, tanto via oxigênio quanto via carbono, caracterizado pelos resultados obtidos, bem como, pelos dados comparativos na literatura, mostrando que o mecanismo reacional para a oxidação do metanol é dependente, em parte significativa, da natureza estrutural do material eletrocatalisador.

Os sítios ativos do material determinam a configuração estrutural dos corpos durante o processo de adsorção, moldando o mecanismo reacional como um todo, dessa forma, ao se entender tal relação, será possível, através da síntese do material, promover um mecanismo em específico, conforme objetivo de aplicação.

Por fim, conclui-se que a fase intermetálica ordenada pode vir a ser substituída a platina como material estruturante de eletrocatalisadores, uma vez que, promove uma adsorção não espontânea, assim, por consequência, apresenta uma energia menor para a adsorção. Com uma energia menor, para a formação da ligação entre a molécula e o eletrodo, também será menor, a energia, para a quebra dessa interação, promovendo uma dessorção mais facilitada, esse fenômeno pode explicar uma consequente não passivação da superfície material.

Um possível melhor desempenho do eletrodo de platina antimônio, no contexto do processo de envenenamento, é explicado pelos fenômenos de efeito do terceiro corpo e pelo rearranjo energético do cristal. Essa conjuntura energética e estrutural, modifica o material, mantendo-se as características eletrocatalisadoras da platina, porém com um menor potencial ao envenenamento, e, conseqüente melhor eficiência quanto da oxidação de metanol.

CAPÍTULO 6

Perspectivas Futuras

Frente aos excelentes resultados obtidos pela técnica computacional aqui apresentada é possível o levantamento de dados referentes às próximas etapas do processo eletródico.

Referente às caracterizações das moléculas e superfícies, existe, em andamento, a criação de um banco de dados para alimentação de scripts com mais moléculas combustíveis, materiais e superfícies pertinentes ao ramo da eletrocatalise. Esse banco de dados irá prover facilidades significativas ao desenvolvimento de novos estudos.

As Figuras a seguir demonstraram que é possível determinar os mecanismos da decomposição sistematizada do metanol, e, com alguns ajustes, em vários outros combustíveis.

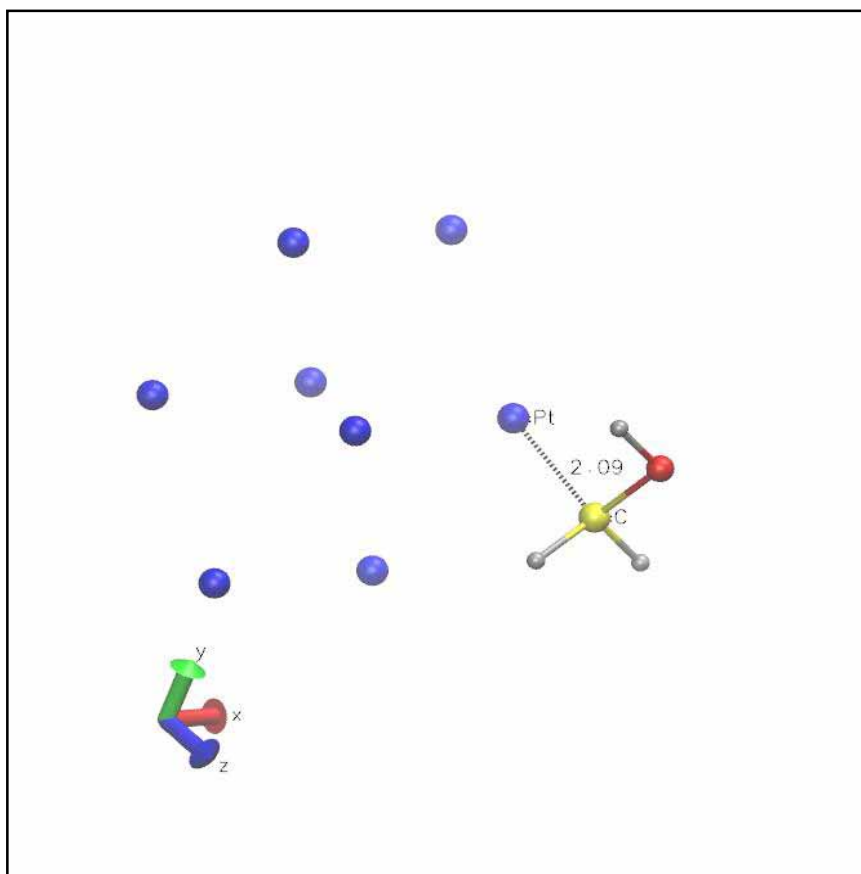


Figura 28: Adsorção e abstração de um hidrogênio para o metanol

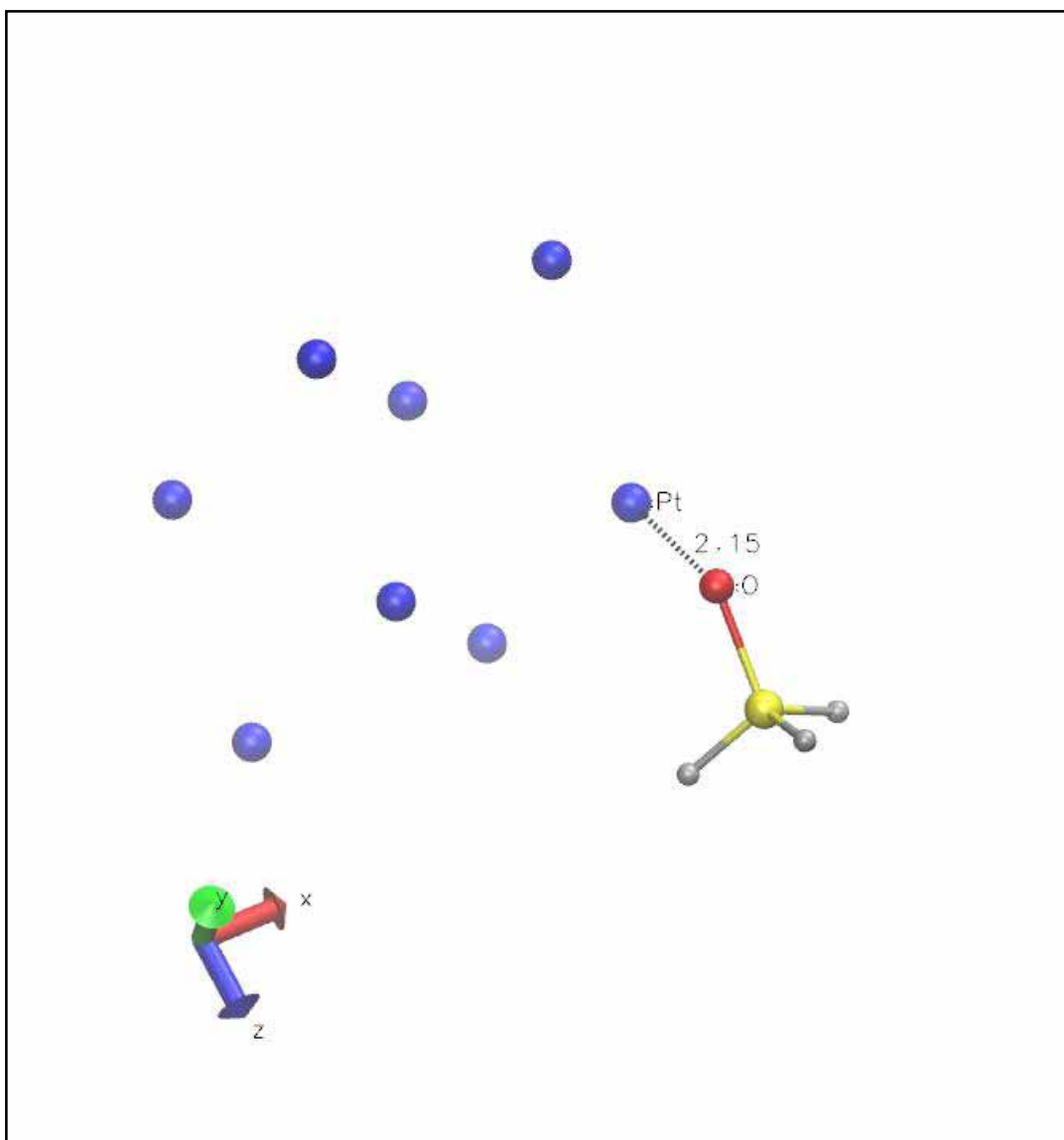


Figura 29: Radical metoxi adsorvido a superfície

A compreensão em nível quântico do sistema aumenta o entendimento de todo o fenômeno e é isso que faz, das técnicas computacionais, possíveis ferramentas científicas em um espaço curto de tempo.

Bibliografia

ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. **Physical Chemistry of Surfaces**. 6^a. ed. New York: John Wiley e Sons, Inc., 1997. 784 p.

ALAVI, A.; LOZOVOI, A. Y.; FINNIS, M. W. Pressure-induced isostructural phase transition in Al-rich NiAl alloys. **Physical Review Letters**, v. 83, p. 979-982, 1999.

APPLEY, A. J.; FOULKES, F. R. **Fuel Cell Handbook**. 5^a. ed. New York: EG&G Services. Parsons, Inc. Science Applications International Corporation, 2000.

ATKINS, P. W.; PAULA, J. D. **Atkins Physical Chemistry**. 8^a. ed. New York: W. H. Freeman and Company, 2006. 1053 p.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. [S.l.]: Bookman, v. I, 2001.

BAHN, S. R.; JACOBSEN, W. An object-oriented scripting interface to a legacy electronic structure code. **COMPUTING IN SCIENCE & ENGINEERING**, v. 4, n. 3, p. 56-66, jun. 2002.

BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Physical Review A**, v. 38, n. 6, p. 3098-3100, set. 1988.

_____. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 7, p. 5648 – 5652, 1993.

BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Physical Review A**, v. 38, p. 3098 – 3100, 1988.

BECKE, A. D. Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 7, p. 5648-5652, abr. 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. **Modern Aspects of Electrochemistry**. New York: Plenum Press, v. 22, 1992. p. 97.

BENGTSSON, L. Dipole correction for surface supercell calculations. **Physical Review B**, v. 59, p. 12301 – 12304, 1999.

BESLEY, N. ; ROBINSON,. Theoretical simulation of the spectroscopy and dynamics of a red copper protein. **Faraday Discussions**, v. 148, n. 55, p. 55-70, mar. 2011.

BLIGAARD, J.; NØRSKOV, J. K.; LUNDQVIST, B. I. **Handbook of Surface Science - Dynamics**. 1^a. ed. [S.l.]: Elsevier, v. 3, 2008.

BOCKRIS, J. O.; KHAN, S. U. M. **Surface Electrochemistry: A Molecular Level Approach**. New York: Plenum Press, v. I, 1993.

BORONAT-GONZÁLEZ, A.; HERRERO, E.; FELIU, J. M. Fundamental aspects of HCOOH oxidation at platinum single crystal surfaces with basal orientations and modified by irreversibly adsorbed adatoms. **Journal of Solid State Electrochemistry**, p. 1-13, 2013.

BRAUNCHWEIG, et al. Electrocatalysis: A direct alcohol fuel cell and surface science perspective. **Catalysis Today**, v. 202, p. 197-209, Março 2013.

BURSTEIN, G. T. et al. Aspects of the anodic oxidation of methanol. **Catalysis Today**, v. 38, p. 425-437, 1997.

CALLISTER JR., W. D. **Materials science and engineering: an introduction**. 4. ed. New York: J. Wiley & Sons, 1997.

CASADO-RIVERA, et al. Electrocatalytic Activity of Ordered Intermetallic Phases for Fuel Cell Applications. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 12, p. 4043-4049, jun. 2004.

CASADO-RIVIERA, E. et al. Electrocatalytic oxidation of formic acid at an ordered intermetallic PtBi surface. **Chemphyschem**, v. 04, n. 2, p. 193-199, 2003.

CHANG, S. 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. et al. Heterogeneous electrocatalysis on well defined platinum surfaces modified by controlled amounts of irreversibly adsorbed adatoms. Part I. Formic acid oxidation on the Pt(111)-Bi system. **Journal Electroanal Chemical**, v. 258, 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.

DAVIES, J. C. et al. CO desorption rate dependence on CO partial pressure over platinum fuel cell catalysts. **Fuel Cells**, v. 4, n. 4, p. 309-319, 2004.

DE LA LANDE, A. et al. Quantum effects in biological electron transfer. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, p. 5902-5918, fev. 2012.

DELBECQ, ; SAUTET, P. Low-temperature adsorption of formaldehyde on a Pt(III) surface: a theoretical study. **Langmuir**, v. 9, p. 197-207, 1993.

DISALVO, F. J. et al. Electrocatalytic Oxidation of Formic Acid at an Ordered Intermetallic PtBi Surface. **Chemphyschem**, v. 4, p. 193-199, 2003.

EICHLER, A.; HAFNER, J. NO Reduction by CO on the Pt(100) Surface - A Density Functional Theory Study. **Journal of Catalysis**, v. 204, p. 118-128, jul. 2001.

ESPOSITO, V.; CHEN, G. Monolayer platinum supported on tungsten carbides as low-cost electrocatalysts: opportunities and limitations. **Energy and Environmental Science**, v. 4, p. 3900 - 3912, maio 2011.

GAO, J.; TRUHLAR, D. G. Quantum Mechanical Methods for Enzyme Kinetics. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 53, p. 467–505, 2002.

GOMES, J. R. B.; GOMES, J. A. N. F. Adsorption of the formyl species on transition metal surfaces. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 483, p. 180-187, 2000

GONZALEZ, E. R. Eletrocatalise e Poluição Ambiental. **Química Nova**, v. 23, n. 2, p. 262 - 266, 2000.

GREELEY, J.; MAVRIKAKIS, M. A First-Principles Study of Methanol Decomposition on Pt(111). **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 24, p. 7193 - 7201, 24 maio 2002.

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.

GUO, W. et al. A comparison of the dominant pathways for the methanol dehydrogenation to CO on Pt₇ and Pt_{7-x}Ni_x (x = 1, 2, 3) bimetallic clusters: A DFT study. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 1032, p. 73-83, 2014

HAMM, U. et al. 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.; HANSEN, L. B.; NØRSKOV, J. K. Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals. **Physical Review B**, v. 59, n. 11, p. 7413-7421, 1999.

HAMNETT, A. Mechanism and electrocatalysis in the direct methanol fuel cell. **Catalysis Today**, v. 38, p. 445-457, 1997.

HERRERO, E. et al. Oxidation of formic acid on Pt(100) electrodes modified by irreversibly adsorbed tellurium. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 383, p. 145-154, 1994.

HERRERO, E.; CHRZANOWSKI, W.; WIECKOWSKI, A. Dual path mechanism in methanol electrooxidation on a platinum electrode. **Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 25, p. 10423-10424, 1995.

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

HUMPHREY, W.; DALKE, A.; SCHULTEN, K. VMD: Visual Molecular Dynamics. **Journal of Molecular Graphics**, v. 14, p. 33-38, fev. 1996.

HUNG, F. R.; FRANZEN, S.; GUBBINS, K. E. A Graduate Course on Multi-scale Modeling of Soft Matter. **Chemical Engineering Education**, v. 4, n. 38, p. 242-249, 2004.

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.

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.

ISHIKAWA, ; LIAO, M.-S.; CABRERA, C.. Oxidation of methanol on platinum, ruthenium and mixed Pt-M metals (M=Ru, Sn): a theoretical study. **Surface Science**, v. 463, p. 66-80, 2000.

IWASITA, T. Electrocatalysis of methanol oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 3663-3674, fev. 2002.

IWASITA, T.; PASTOR, E. A dems and FTir spectroscopic investigation of adsorbed ethanol on polycrystalline platinum. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 4, p. 531-537, 1994.

JI, Z.; LI, J.-Q. Density functional study of CO oxidation on Pt and PtMo. **Chemical Physics Letters**, v. 424, n. 1-3, p. 111-114, 2006.

JING, M. et al. Comparative study of methanol adsorption and electro-oxidation on carbon-supported platinum in acidic and alkaline electrolytes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 688, p. 172-179, 2013.

JIUJUN, S.; ZHONG-SHENG, Z.; HAIJIANG WA,. Current status of ab initio quantum chemistry study for oxygen. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 1905 - 1916, ago. 2006.

KEITH, J. A.; JACOB, T. Theoretical studies of potential-dependent and competing mechanisms of the electrocatalytic oxygen reduction reaction on Pt(111). **Angewandte Chemie International Edition**, v. 49, n. 49, p. 9521-9525, 2010.

KOHN, ; SHAM,. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. A1133 - A1139, nov. 1965.

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.

KOKALJ, A. et al. 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.; CAUSÀ, M. Periodic density functional theory study of Pt(111): surface features of slabs of different thicknesses. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 11, n. 39, p. 7463-7480, 1999.

KORDESH, K.; SIMADER, G. **Fuel Cells and Their Applications**. Weinheim: VHC, 1996.

KUA, J.; GODDARD, W. A. Oxidation of Methanol on 2nd and 3rd Row Group VIII transition Metals (Pt, Ir, Os, Pd, Rh and Ru): Application to Direct Methanol Fuel Cells. **Journal American Chemical Society**, p. 10928-10941, 1999

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, p. 785-789, 1988.

LEIVA, E. et al. Effect of adatoms in the electrocatalysis of HCOOH oxidation. A theoretical model. **Langmuir**, v. 13, n. 23, p. 6287-6293, 1997.

LIMA, V. B. **Aplicação de métodos computacionais no estudo das fases intermetálicas ordenadas pt-sn**. Faculdade de ciências, Universidade Estadual Paulista. Bauru, p. 38. 2009.

LIU, S. et al. Reaction mechanism for methanol oxidation on Au(111): A density functional. **Applied Surface Science**, v. 265, p. 443-451, 2013.

MARKOVIC, N. M.; GRGUR, B. N.; ROSS, P. N. Temperature–dependent hydrogen electrochemistry on platinum low–index single–crystal surfaces in acid solutions. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, n. 27, p. 5405-5413, 1997.

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

MELLO, R. M. Q.; TICIANELLI, E. A. Kinetic study of the hydrogen oxidation reaction on platinum and nafion® covered platinum electrode. **Electrochimica Acta**, v. 42, n. 6, p. 1031-1039, 1997.

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.

MUKOUYAMA, Y. et al. Potential oscillations in galvanostatic electrooxidation of formic acid on platinum: a mathematical modeling and simulation. **The Journal of physical chemistry**, v. B 110, p. 11912-7, 2006.

MÜLLER, ; RAYA-RODRIGUEZ, ; CYBIS,. Adsorção em carvão ativado em pó para remoção de microcistina de água de abastecimento público. **Eng Sanit Ambient**, v. 14, n. 1, p. 29-38, jan. 2009.

NIU, C.-Y. et al. Reaction Mechanism of Methanol Decomposition on Pt-Based Model Catalysts: A Theoretical Study. **Journal of Computational Chemistry**, v. 31, n. 10, jan. 2010.

NOODLEMAN, L. et al. Quantum Chemical Studies of Intermediates and Reaction Pathways in Selected Enzymes and Catalytic Synthetic Systems. **Chemical Review**, v. 104, p. 459-508, 2004.

NØRSKOV, J. K.; BLIGAARD, T. **Chemical Bonding at Surfaces and Interfaces**. 1^a. ed. [S.l.]: Elsevier, 2008.

OLIVEIRA NETO, A.; LINARDI, M.; GONZALEZ, E. R. Oxidação eletroquímica do metanol sobre partículas de PtRu e PtMo suportadas em carbono de alta área superficial. **Eclética Química**, v. 28, n. 2, p. 55-62, 2003.

PEDROZA, L. S. **Desenvolvimento de novas aproximações para as simulações ab initio**. Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 191. 2010.

PERDEW, J. P. Density–functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. **Physical Review B**, v. 33, p. 8822 – 8824.

_____. Errata: Density–functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas [Phys. Rev. B 33 (1986) 8822 – 8824]. **Physical Review B**, v. 34, p. 7406 – 7406, 1986.

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

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical Review B**, v. 33, p. 8822 - 8824, 1996.

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, jun. 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. 245-249, jun. 1992.

PERDEW, J. P.; YUE, W. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. **Physical Review B**, v. 33, p. 8800 – 8802, 1986.

_____. Errata: Generalized gradient approximation made simples [Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865 - 3868]. **Physical Review Letters**, v. 78, p. 1396-1396, 1997.

PFROMMER, B. G.; CÔTÉ, M.; LOUI, . Relaxation of Crystals with the Quasi-Newton Method. **Journal of Computational Physics** , v. 131, p. 233-240, 1997.

PINTO, L. M. C. **A teoria do funcional da densidade na caracterização de fases intermetálicas ordenadas**. Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Bauru, São Paulo. 2009. Bauru, p. 97. 2009.

PINTO, L. M. C. et al. Preparation and characterization of ordered intermetallic platinum phases for electrocatalytic applications. **Intermetallics**, v. 16, p. 246-254, 2008.

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.

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.

SANTOS, E. et al. Hydrogen oxidation on ordered intermetallic phases of platinum and tin – A combined experimental and theoretical study. **Catalysis Today**, v. 202, p. 191-196, March 2013.

SANTOS-ÁLVAREZ, N. D. L. et al. CO tolerance of ordered intermetallic phases. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 626, n. 1-2, p. 14-22, 2009.

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

SCHMIDT, S. P. E. et al. 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. et al. 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. et al. Bi adsorption on Pt(111) in perchloric acid solution: A rotating ring-disk electrode and XPS study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 2, p. 4379-4386, 2000.

SCHMIDT, T. J. et al. Surface Processes and Electrocatalysis on the Pt(hkl)/Bi – Solution Interface. **Physical Chemistry-Chemical Physics**, v. 3, p. 3879-3890, 2001.

SCHMIDT, T. J. et al. Surface Processes and Electrocatalysis on the Pt(hkl)/Bi – Solution Interface. **Physical Chemistry-Chemical Physics**, v. 3, p. 3879-3890, 2001.

SHI, et al. Current status of ab initio quantum chemistry study for oxygen electroreduction on fuel cell catalysts. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 1905-1916, 2006.

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.; 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.

STEPHENS, L. et al. Understanding the electrocatalysis of oxygen reduction on platinum and its alloys. **Energy and Environmental Science**, v. 5, p. 6744–6762, 2012.

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

TRIPKOVIĆ, et al. The oxygen reduction reaction mechanism on Pt(111) from density functional. **Electrochimica Acta**, fev. 2010.

VANDERBILT, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. **Physical Review B**, v. 41, n. 11, p. 7892 – 7895, 1990.

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

WATWE, R. M. et al. Density functional theory studies of the adsorption of ethylene and oxygen on Pt(111) and Pt₃Sn(111). **Journal of Chemical Physics**, v. 114, n. 10, p. 4663-4668, 2001.

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. et al. Glucose oxidation at bismuth modified platinum electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 444, p. 61-73, 1998.

XIAO, L. et al. Activating Pd by Morphology Tailoring for Oxygen Reduction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 02, p. 602 - 608, dez. 2008.

YASUYUKI, I.; MENG-SHENG, L.; CABRERA, C.. A theory-guided design of bimetallic nanoparticle catalysts for fuel cell applications. **Theoretical and Computational Chemistry**, v. 15, p. 325 - 365, 2004.

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

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

ZIEGLER, ; AUTSCHBACH,. Theoretical Methods of Potential Use for Studies of Inorganic Reaction Mechanisms. **Chemical Reviews**, v. 105, p. 2695-2722, 2005.

APÊNDICE

A. Instalações e Configurações

Para os cálculos iniciais de ajustes e otimizações mais rápidas, usou-se um servidor QUAD –CORE 2.23 GHZ com 8 Gb de memória RAM, previamente configurado com a distribuição linux, Ubuntu na versão corrente 12.10 (UBUNTU 12.10).

Uma vez que o servidor esteja configurado, basta a instalação padrão do sistema ASE/JACAPO. O pacote de simulação ainda necessita de seis programas de dependência. O compilador Python, já nativo ao linux Ubuntu, em uma versão 2.6 ou superior. O python (PYTHON 2013) é uma linguagem de programação de alto nível com característica de ser interpretada, imperativa, orientada a objetos e funcional e de tipagem forte. O sistema ASE/JACAPO foi escrito nessa linguagem e os scripts de simulação necessitam estar de acordo com a sintaxe do python para que sejam corretamente interpretados.

Outro programa necessário ao sistema simulador é o NUMPY (NUMPY 2013), que é um pacote de dados para python com algoritmos matemáticos que faz as vezes de um suporte matemático aos cálculos que serão simulados pelo ASE/JACAPO. Os outros quatro programas necessários, na realidade, apenas limitam a operacionalidade do simulador mas não são essenciais para seu funcionamento. São eles:

1. matplotlib: Responsável pela manipulação de certas interfaces gráficas do conjunto do pacote. (MATPLOTLIB, 2013).

2. libpng: Biblioteca necessária para a manipulação e edição de imagens do tipo JPG. (LIBPNG, 2013).

3. pygtk: Intermediário de interface do tipo GTK para o python. (PYGTK, 2013).

4. SciPy: Incripitador de sintaxe matemática do tipo científico para facilitar a confecção de scripts python. (SCIPY, 2013).

A distribuição Ubuntu facilita a instalação e configuração do sistema de simulação, pois, inserido em seu suporte, há o programa APT (Advanced Packaging Tool) que funciona realizando uma busca na internet, com objetivo de encontrar o programa que o usuário pretenda instalar no linux, na hipótese de o encontrar, o APT já habilita e configura todas as bibliotecas de dependência que o programa necessita e o instala de forma muito mais rápida e prática. Assim estes seis programas podem ser instalados apenas com o comando:

```
# sudo apt-get install <nome do programa a ser instalado>
```

Uma vez que a fonte do programa esteja inserida dentro das inúmeras bibliotecas do Ubuntu, o linux instala e configura da melhor forma possível os programas escolhidos.

Ao fim da correta configuração do sistema linux, basta inserir a fonte do sistema ASE/JACAPO através da sintaxe:

```
sudo bash -c 'echo "deb |  
http://download.opensuse.org/repositories/home:/dtufys/xUbuntu_12.04 /" > |  
/etc/apt/sources.list.d/home_dtufys.sources.list'
```

Onde o símbolo “|” significa um salto na linha de comando.

Uma vez inserido à fonte, basta que o linux faça o download do sistema completo através do comando:

```
wget  
http://download.opensuse.org/repositories/home:/dtufys/xUbuntu_12.04/Release.key  
&& sudo apt-key add Release.key && rm Release.key
```

Instala-se o sistema, com a sequência de comandos APT:

```
sudo apt-get update  
sudo apt-get install python-ase  
sudo apt-get install python-matplotlib
```

O último comando é opcional e foi usado para este trabalho.

Para haver confirmação de que todo o sistema está funcionando, é necessário que sejam realizados os testes de operacionalidade, a sequência de comandos a seguir corresponde ao teste do pacote. É importante salientar que, como tudo em base linux, os comandos podem ser inseridos via linha de código através do prompt de comando do próprio sistema operacional:

```
$ bash  
$ mkdir /tmp/testase.$$; cd /tmp/testase.*  
$ python -c "from ase.test import test; test(verbosity=2, display=True)" 2>&1 |  
tee testase.log
```

O símbolo \$ representa que os comandos estão sendo inseridos como um superusuário (*ROOT*), *bash* representa que o comando será inserido internamente ao prompt de comando do linux, *mkdir* indica a criação de um diretório, já o comando *cd*, é o acesso a um diretório e, por fim, compila-se o script *test* através do comando *python*. Se todo o procedimento foi realizado com sucesso, o sistema de simulação ASE (*Atomic Simulation Environment*) (BAHN e JACOBSEN, 2002) estará disponível para ser usado.

Para uma melhor configuração do sistema, existe um manual mais detalhado na página do sistema ASE na internet (<https://wiki.fysik.dtu.dk/ase/index.html>).

B. Scripts de cálculo

A Figura apresenta um dos scripts utilizados para as simulações deste trabalho, para exemplificar os comandos e funções que podem ser usados através do sistema ASE.

```
#!/usr/bin/env python
import os, sys
from ase import *
from ase.calculators.jacapo import *
from ase.constraints import FixAtoms
from ase.optimize import QuasiNewton
from ase.io import write
from ase.lattice.surface import *

#Superfície (2,2,2) = 2 átomos em x, 2 em y, em 4 camadas
slab = fcc111('Pt', a=4.00, size=(2,2,2), vacuum=10.0)
slab.center()

#add metanol ontop
slab.append(Atom('C', (2.12, 0.40, 14.39), magmom=0.9))
slab.append(Atom('H', (2.12, 1.55-0.3257, (14.39-0.42)), magmom=0.9))
slab.append(Atom('H', (2.12-0.9, 0.40-0.39, (14.39-0.42)), magmom=0.9))
slab.append(Atom('H', (2.12+0.9, 0.40-0.39, (14.39-0.42)), magmom=0.9))
slab.append(Atom('O', (2.12, 0.40+0.09, (14.39+1.08)), magmom=0.9))
slab.append(Atom('H', (2.12, 0.40-0.69, (14.39+1.08+0.36)), magmom=0.9))

#figura antes do calculo
write('pt-metc-pre.xyz', slab)

#contagem dos átomos
nb = len(slab)*8

#calculo
calc = jacapo(gw=400, dw=450, xc='PBE', kpts=(8,8,1), nbands=nb, spinpol=False, dipole=True, nc='pt-metc.nc')
slab.set_calculator(calc)

#mascara - fixacao da superficie de platina
mask=FixAtoms(mask=[a.symbol == 'Pt' for a in slab])
slab.set_constraint(mask)

#otimizacao
qn = QuasiNewton(slab, trajectory='pt111-relax.traj')
qn.run(fmax=0.01)

#figura pos calculo
write('pt-metc.xyz', slab)
```

Figura 30: Script de alimentação do sistema ASE

A primeira linha representa a inserção dos comandos python já internos ao sistema operacional. O bloco *import* é o responsável pela chamada de alguns dos inúmeros algoritmos que serão utilizados nessa simulação. É o bloco de importação conforme o objetivo do cálculo.

O caractere “#” representa uma linha de comentário, ou seja, que não será interpretado pelo compilador, sendo utilizado apenas para observações do usuário do sistema.

Os comandos antes do caractere “=” são, na realidade, criados pelo usuário e serão chamados conforme a necessidade. No caso da Figura dois, usou-se “*Slab*”, neste caso o comando *Slab* seguido de um sinal de = e todo o comando “*FCC111('Pt', a=4.00, size(2,2,2), vacuum=10.0)*”; Este comando representa a criação de um sistema cristalográfico, cúbico de face centrada, cuja superfície é a (111) para o átomo de

platina. O argumento size em 2,2,2, representa a repetição nas direções x e y em duas celas e com duas camadas z. Em uma caixa de vácuo com 10 unidades em todas as direções. Em suma, o comando slab consiste na criação da superfície a ser estudada, e, sempre que necessário, basta chamar via código o comando slab, que o sistema já irá interpretar como sendo a superfície. *CENTER()* indica que a superfície será posicionada no centro da caixa de teste.

O bloco *SLAB.APPEND* é a inserção de átomos nas coordenadas indicadas. *Magmom* é o momento magnético do corpo inserido, o comando *Write*, a transição de imagem e geração do arquivo xyz.

A simulação em si, ocorre no comando “*calc*”, sendo que, novamente, esse nome *calc* foi dado pelo próprio usuário. Nesse comando inserem-se a calculadora JACAPO, que corresponde a um tipo específico de algoritmo dentro do programa ASE.

Essa calculadora precisa de certos argumentos que estão inscritos dentro dos “()”. Os argumentos PW, DW, XC, KPTS, NBANDS, SPINPOL, DIPOLE e NC, são ajustes internos da calculadora.

PW é o tamanho da onda planar, sendo esse argumento um limitador de cálculo tal qual o argumento DW. Esses dois resultados devem ser usados em conjunto. KPTS são os valores para os pontos k.

Nbands é o número das bandas que serão utilizadas, sendo esse número resultado de uma pequena conta. No caso o argumento NBANDS recebe o valor da variável “*nb*”, que é resultado do número dos corpos de um sistema multiplicado por oito, indicado na linha “*nb = len(slab)*8*”. A polarização do SPIN recebeu o argumento falso e o dipolo como verdadeiro. NC é o argumento que cria o arquivo de saída, ou seja, é onde fica armazenado os resultados.

O bloco MASK e os comandos auxiliares indicam que os átomos de platina serão fixos dentro do cálculo, ou seja, eles não serão reposicionados em nenhum momento.

A função *QuasiNewton* otimiza o sistema através da metodologia autoconsistente e todas os momentos de reposicionamento são salvos no arquivo *trajectory*. O valor de 0.01 indica que o sistema deve ser otimizado até que as forças entre os corpos e cada reposicionamento deve ser de 0.01. Ao fim, será impresso um novo arquivo xyz, do sistema otimizado.