

TEORIJSKA HEMIJA U KATALIZI I ELEKTROHEMIJI*

Poslednje dve decenije obeležene su vrtoglavim razvojem kompjutacionih tehnika (prvenstveno onih baziranih na teoriji funkcionala gustine, DFT) u oblasti nauke o površinama, katalize, elektrohemije i elektrokatalize. Polazeći od najjednostavnijih pitanja kao što su struktura čistih površina metala i legura, preko njihove elektronske strukture i adsorpcionih trendova, pa sve do upotrebe kompjutacionog pristupa u modeliranju novih materijala na atomskom nivou, istaknuti su neki od najvažnijih rezultata u ovoj bogatoj oblasti i ukazano na neke od trenutnih pravaca razvoja.

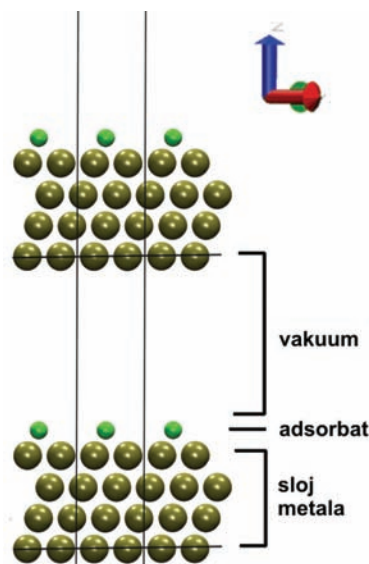
Ne ulazeći u oblast primene pojedinačnih tipova katalizatora, jedan od glavnih ciljeva u (elektro)katalizi je uspostavljanje veze između razumevanja atomske i elektronske strukture katalizatora na mikroskopskom nivou i makroskopske brzine procesa odnosno aktivnosti katalizatora.

Eksperimenti u nauci o površinama i katalizi često vode ka intrigantnim pitanjima na koja se ne može odgovoriti samo na osnovu rezultata eksperimenata. U takvim situacijama ponekad je moguće odgovoriti na postavljenu problem korišćenjem *ab initio* pristupa. *Ab initio* izračunavanja imaju nekoliko osobina koja im omogućavaju da daju značajan doprinos u ovoj oblasti. Kao prvo, simulacije se mogu izvesti na bilo kom nivou prostorne rezolucije omogućavajući da se tačno odrede geometrije, energije, elektronska struktura i preferencijalna mesta različitih adsorbata na dobro definisanim kristalnim površinama. Ovi podaci nisu lako dostupni na osnovu eksperimenata. Drugo, svi ulazni parametri za simulacije se lako kontrolišu, eliminišući kontaminirajuće faktore ili druge nepoznate varijable u toku *in silico* eksperimenata. Konačno, iako su rezultati izračunavanja često vrlo kompleksne veličine (kao na primer talasna funkcija ili elektronska gustina) obično su (uz pomoć adekvatnog softvera koji omogućava manipulaciju numeričkim podacima) lakši za interpretaciju od rezultata eksperimenata.

MODELI POVRŠINA

Prema važećim mišljenjima u nauci o površinama, reaktivnost površina direktno je povezana sa njenom elektronskom strukturom. S druge strane, naše razumevanje ovog problema je takvo da još uvek ne možemo *a priori* znati kakva je elektronska struktura neke površine, a time ni kakva je njena reaktivnost [1]. Stoga, osnovna kompjutacionog pristupa u nauci o površinama su tehnike za izračunavanje elektronske strukture. Nevezano za izbor tehnike kojom se dolazi do same elektronske strukture, postoje značajni faktori koji određuju tačnost

teorijskih modela, a time i njihovu upotrebljivost. Kritičan korak u primeni metoda za izračunavanje elektronske strukture je reprezentacija površine [2]. Prva mogućnost je korišćenje konačnog broja atoma „isčupanih“ iz površine u odgovarajućem prostornom rasporedu. Ovakva izračunavanja na klasteru atoma vode poreklo iz kvantne hemije i principijelno se ne razlikuju od drugih izračunavanja na izolovanim molekulima. U tom smislu, formalizam bi mogao direktno da se primeni i na izučavanje površina i površinskih reakcija. Na žalost, elektronska struktura klastera može, i često se potpuno razlikuje od strukture polu-beskonačne površine [3,4], pa je primena ovog tipa izračunavanja ograničena na relativno mali broj slučajeva (npr. [5]). S druge strane, za modelovanje razvijene površine moguće je koristiti slojeve metala (eng. *slab*) i periodične granične uslove u tri dimenzije (slika 1). Na ovaj način moguće je izbeći artefakte u elektronskoj strukturi koji nastaju prilikom izračunavanja na klasterima.



Slika 1. Model (111) površine metala sa površinski centriranom kubnom rešetkom. Označeni su metal (4 sloja), sloj adsorbata i sloj vakuuma. Slike se ponavljaju periodično sa periodom a , b i c koji odgovaraju dužini vektora jedinične ćelije u pravcu x , y i z ose.

Figure 1. Model of (111) surface of FCC metal. Metal layers (4 layers), adsorbate layer and vacuum layer are designated. Corresponding slab is repeated periodically with a period a , b or c which corresponds to the length of the lattice vector of a unit cell in the direction of x , y or z axis, respectively.

Autor za prepisku: I. Pašti, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, Studentski trg 12, 11000 Beograd.

E-pošta: igor@ffh.bg.ac.rs

Rad primljen: 1. oktobar 2009.

Rad prihvaćen: 9. oktobar 2009.

*Rad po pozivu povodom 20 godina od osnivanja Društva fiziko-hemičara Srbije.

AB INITIO TEHNIKE

Prva grupa tehnika zasniva se na rešavanju Šredingerove jednačine i potiče iz kvantne hemije. Druga grupa se zasniva na fundamentalnoj vezi elektronske gustine i ukupne energije sistema [6,7]; u literaturi se sreće pod nazivom teorija funkcionala gustine (eng. *Density Functional Theory*, DFT), a tradicionalno se primenjuje u fizici čvrstog stanja. Osnovna radna jednačina DFT je Kon-Šamova (KŠ) jednačina koja je po formi slična Šredingerovoj jednačini. Većina trenutnih teorijskih studija u okviru nauke o površinama, katalize i elektrokatalize zasniva se na DFT pristupu i izračunavanjima uz korišćenje periodičnih graničnih uslova. Ovo je posledica činjenice da algoritmi za rešavanje KŠ jednačine imaju manju vremensku složenost od bilo kog algoritma za rešavanje Šredingerove jednačine. Pored toga DFT prirodno tretira elektronske korelacione efekte, a u stanju je da proceni dužine veza i konstante rešetaka sve do nekoliko stotih delova angstroma, vibracione frekvencije sa greškom do 5% i energije veze sa apsolutnom greškom do 0,15 eV [8].

U literaturi je trenutno dostupan veliki broj revizualnih tekstova koji se odnose na specijalizovanu primenu *ab initio* metoda u određenim oblastima nauke o materijalima, katalize i elektrokatalize [2,8–10]. Ovde će biti dat širi pregled rezultata primene DFT izračunavanja u različitim oblastima nauke o površinama idući pri tome od jednostavnih problema, kao što su struktura čistih površina, preko pitanja adsorpcije i adsorpcionih trendova na površinama prelaznih metala, pa sve do primene DFT izračunavanja u dizajnu novih katalizatora i elektrokatalizatora.

DFT studije različitih tipova površina

Treba imati u vidu da prilikom izračunavanja kod kojih se koriste periodični granični uslovi, izučavane površine obavezno imaju određeni stepena uređenosti. Ova uređenost ponekad predstavlja artefakt nastao

ograničenim kompjutacionim resursima, ali se bez obzira na to dobijaju korisne informacije o lokalnoj geometriji. DFT omogućava teorijsko izučavanje čistih površina metala [11], tankih metalnih slojeva [12], legura čiji se sastav površinskog sloja može i ne mora razlikovati od sastava dubine materijala [13], površinskih legura [14] i oksida [15], kao i interakcije atomskih i molekulskih vrsta sa navedenim površinama, kao suštinskog koraka u svim elektrohemijским reakcijama i reakcijama koje su katalisane čvrstim katalizatorom. Među podacima koji se dobijaju su informacije o geometriji čistih površina, termalnoj stabilnosti površina, elektronskoj gustini i populaciji elektronskih stanja, adsorpcionim energijama, vibracionim spektrima adsorbovanih intermedijera, informacije o relaksaciji i rekonstrukciji indukovanom adsorbatom i druge.

Struktura i stabilnost čistih površina

Kod studija čistih površina metala koriste se male simulacione ćelije, obično 1×1 ćelije dobijene projekcijom elementarne ćelije balka na odgovarajuću kristalnu ravan. Pri tome se kao parametar rešetke, a_0 , koristi vrednost dobijena strukturnom relaksacijom elementarne ćelije balka, kako bi se izbeglo veštačko uvođenje naprežanja u strukturu materijala. DFT–GGA (GGA eng. *Generalized Gradient Approximation*) pristup koji se najčešće primenjuje daje vrednosti a_0 sa relativnim greškama manjim od 1% [8]. Da bi se dobilo dobro slaganje sa ekperimentalnim vrednostima često je potrebno uzeti u razmatranje veći broj slojeva metala u modelu površine (često preko 7) [16].

U slučaju gusto pakovanih (111) površina metala sa površinski centriranom kubnom (PCK) rešetkom (tabela 1) slaganje sa eksperimentima je kvantitativno, dok je u slučaju površina (100) teško čak i kvalitativno opisati ponašanje uočeno u eksperimentima [16]. Površine (110) prelaznih PCK metala su najteže za tretiranje zbog velike relaksacije i, često prisutne, rekonstrukcije površina [20]. Kako u slučaju rekonstrukcije dolazi do pro-

Tabela 1. Strukturni parametri metala sa PCK rešetkom. Dati su konstanta rešetke, a_0 , moduli stišljivosti, B , relaksacija prvog površinskog, Δd_{12} , sloja u (111) površini u odnosu na međuravansko rastojanje, d_{111} , i izlazni radovi, W , odgovarajućih (111) površina. Eksperimentalne vrednosti su date u zagradi, osim u slučaju Δd_{12} . Za detaljan spisak referenci sa eksperimentalnim podacima pogledati u [16]. Date vrednosti su računane rutinski korišćenjem *Quantum ESPRESSO* koda [17]. Za detaljnu listu potpuno konvergiranih strukturnih parametara velikog broja metala pogledati [18]

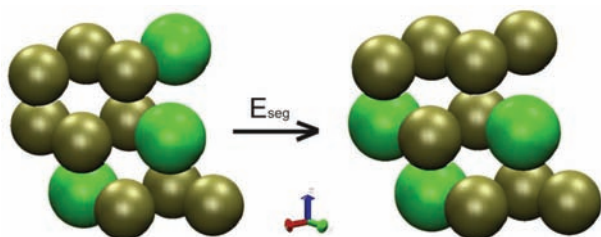
Table 1. Structural parameters of selected FCC metals. Lattice constant, a_0 , bulk modulus, B , relaxation of the first surface layer, Δd_{12} , in (111) surface relative to bulk interlayer spacing, d_{111} , and work functions, W , of (111) surfaces are given. Experimental values are given in parentheses, except in the case of Δd_{12} . For the detail list of references with experimental data, see [16]. Given values are calculated routinely using *Quantum ESPRESSO* code [17]. For the detail list of fully converged structural parameters of various metals see [18]

Metal	$a_0 / \text{Å}$	B / GPa	$\Delta d_{12} / \%$	$\Delta d_{12, \text{eksp}} / \%$	W / eV
Pt	4,01 (3,92)	272 (288)	1,90	2,5±1,3	5,97 (6,10)
Au	4,17 (4,08)	175 (180)	0,15	3 ^a	5,34 (5,26)
Pd	4,00 (3,89)	172 (195)	0,01	0,0±4,4	5,26 (5,55)
Cu	3,63 (3,62)	141 (140)	-1,43	-0,7±0,5	4,72 (4,94±0.03)

^aRef. [19]

mene ćelije u odnosu na projekciju elementarne ćelje na površinu date orijentacije, potrebno je korišćenje velikih simulacionih ćelija što značajno podiže kompjutacionu cenu ovih *in silico* eksperimenata.

U slučaju legura važan problem predstavlja sastav površinskog sloja. Pokazano je da zavisi od date kristalne ravni koja se posmatra, stehiometrijskog sastava legure i temperature [21,22]. DFT omogućava sistematsko tretiranje ovog problema, kao i tretiranje pojedinačnih slučajeva [23,24]. S druge strane, nedavno je predložen jednostavan model za teorijsko tretiranje segregacije u legurama tipa Pt_3M . Model je zasnovan na poređenju ukupne energije sistema pre i posle segregacije (slika 2), a pokazalo se da vodi rezultatima koji su u kvantitativnoj saglasnosti sa eksperimentalnim podacima [24].



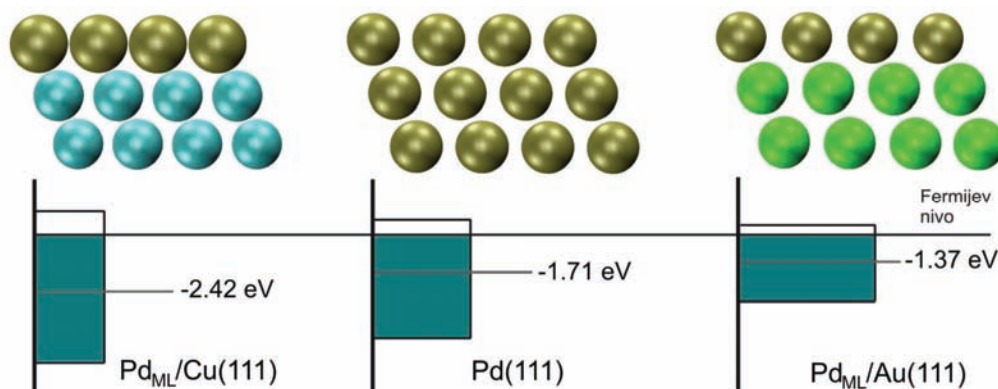
Slika 2. Model za izračunavanje energije segregacije na legurama tipa Pt_3M [24]. Iako detaljno tretiranje procesa segregacije zahteva mnogo dublji pristup, ovaj jednostavan model dao je kvantitativno slaganje sa eksperimentalnim rezultatima.

Figure 2. Model for studies of surface segregation in Pt_3M alloys [24]. Although for the detail investigation of surface segregation process more rigorous approach is necessary, this simple model was able to give quantitative agreement with experiments.

Elektronska svojstva površina

Prema važećim mišljenjima, hemijska reaktivnost površina prema datom atomskom ili molekulskom adsorbentu, određena je elektronskom strukturom površine [1,25]. Kako prelazni metali imaju s i d elektrone i prazne p orbitale, elektronsku strukturu možemo opisati strukturom sp i d traka. Trake sp su delokalizovane preko velikog raspona energija dok su d-orbitale lokalizovane na nekoliko eV i nalaze se blizu Fermijevog nivoa metala (tipično 1–4 eV). U vezu sa reaktivnošću površina dovođeno je nekoliko veličina. Od njih se mogu izdvojiti lokalna gustina stanja na Fermijevom nivou [26] i centar d trake (E_d , [27]), pri čemu je druga veličina pokazala izuzetan značaj u izučavanju reaktivnosti površina. Pokazano je da naprezanje površinskog sloja dovođi do destabilizacije d trake, pomerajući E_d ka većim vrednostima, dok sabijanje površinskog sloja stabilizuje d traku površinskog sloja [28] (slika 3). Pored naprezanja površinskog sloja, značajan efekat ima i elektronsko okruženje atoma od interesa, u literaturi poznato kao ligand efekat [1,29,30].

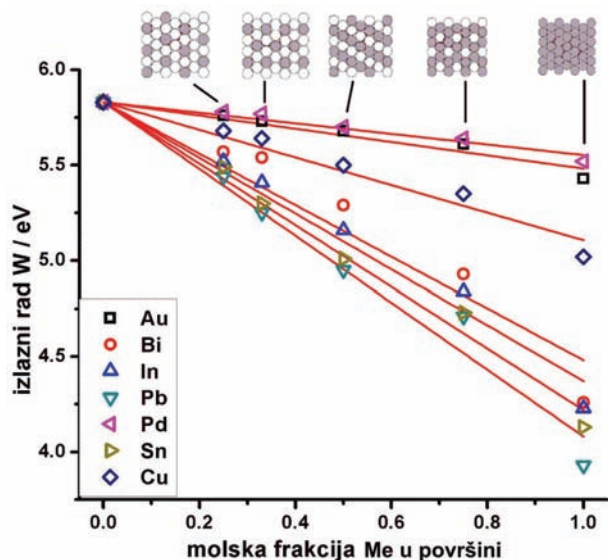
Pored strukture traka, izlazni rad, W , veličina je koja je dostupna merenju, a od velike je važnosti za karakterizaciju stanja površine [31]. S druge strane, izlazni rad različitih površina se lako računa u okviru DFT [32]. Od posebnog interesa je veza između izlaznog rada legura i njihovog sastava. O ovom problemu se zna vrlo malo, prvenstveno zbog česte segregacije prilikom pripreme legura za merenje [33], a sistematske teorijske studije praktično i ne postoje. U nedavno publikovanoj studiji u vezi sa $Pt_xMe_{1-x}/Pt(111)$ površinskim legurama [34] pokazano je da izlazni radovi ovog tipa sistema zavise približno linearno od molske frakcije metala ras-



Slika 3. Efekat naprezanja površinskog sloja prema [28]. $Pd(111)$ površina ima E_d lociran na $-1,71$ eV u odnosu na Fermijev nivo. Sabijanje Pd monosloja na $Cu(111)$ površini stabilizuje d-traku na $-2,42$ eV, a rastezanje Pd monosloja na $Au(111)$ površini destabilizuje d-traku paladijuma na $-1,37$ eV. Frakciona popunjenost d-orbitala Pd pri tome ostaje konstantna zbog čega se širina trake menja prema [29]. Navedeni poredak položaja E_d ima za posledicu različitu jačinu interakcije površine sa različitim atomskim i molekulskim adsorbentima koja raste od $Pd_{ML}/Cu(111)$ ka $Pd_{ML}/Au(111)$.

Figure 3. Effects of strain in the surface layer according to [28]. $Pd(111)$ surface has E_d located at $-1,71$ eV relative to Fermi level. Compressive strain acting on Pd monolayer over $Cu(111)$ surface stabilize the d-band to $-2,42$ eV, while tensile strain acting on Pd monolayer over $Au(111)$ surface destabilize Pd d-band to $-1,37$ eV. Fractional occupation of d-orbitals of Pd remains unchanged causing the change of the band width [29]. A consequence of a given order of E_d is the different strength of interaction of different adsorbates with the surfaces which increases from $Pd_{ML}/Cu(111)$ to $Pd_{ML}/Au(111)$.

tvorka (slika 4), čime su potvrđeni eksperimentalni rezultati na $Pt_xSn_{1-x}/Pt(111)$ površinskim legurama [35,36].



Slika 4. Izlazni radovi površinskih legura tipa $Pt_xMe_{1-x}/Pt(111)$ (rezultati preuzeti iz [34]).

Figure 4. Work function, W , of $Pt_xMe_{1-x}/Pt(111)$ surface alloys (data taken from [34]).

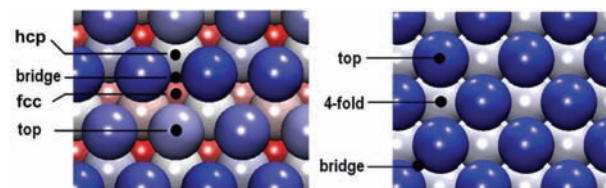
Adsorpcija i adsorpcioni trendovi

Kod studija adsorpcije najčešće se koriste relativno male ćelije (obično 2×2 ili 3×3), a površine se modeluju sa 3 do 5 atomskih slojeva, što je često više nego dovoljno da se kvalitativno i kvantitativno opiše ponašanje adsorbata i izračunaju energije adsorpcije sa apsolutnom greškom do oko 0,15 eV. Treba primetiti da veličina površinskih ćelija na kojima se primenjuje DFT za studije adsorpcije koincidira sa maksimalnom veličinom površinske ćelija čija struktura može da se ispituje pomoću difrakcije nisko-energetskih elektrona (LEED) [20], pa je moguće direktno poređenje rezultata.

Obično se prilikom određivanja preferencijalnog adsorpcionog mesta na datoj površini izračunavaju energije adsorpcije na svim mogućim adsorpcionim mestima, a kao preferencijalno se proglašuje ono sa najnegativnijom E_{ads} . Na primer, na Pt(111) površini (slika 5) postoje ukupno dva neekvivalentna trostruko koordinisana adsorpciona mesta (fcc i hcp), jedno dvostruko koordinisano adsorpciono mesto (bridge) i jedno jednostruko koordinisano adsorpciono mesto (top). Nađeno je da se većina atomskih adsorbata veže za fcc mesto [37]. Pored toga, u većini slučajeva energije adsorpcije opadaju u nizu $fcc > hcp > bridge > top$ [38,39]. U slučaju molekularnih adsorbata situacija nije tako jednostavna. Na primer, u slučaju molekula i molekularnih fragmenata koji sadrže C, O, N i H podjednako su zastupljeni fcc i top adsorpciono mesto [37].

Kod legura, situacija se dodatno komplikuje. Pored toga što za ćelije iste veličine postoji veći broj adsorp-

cionih mesta nego u slučaju čistih površina, mogući su i različiti procesi segregacije koji mogu da indukuju promene sastava površinskog sloja (slika 2), pa bi se pronalženje najstabilnije konfiguracije svelo na traženje najpovoljnijeg adsorpcionog mesta među svim mogućim strukturama kako adsorbata tako i samog substrata [40]. Na primer, u slučaju (111) površina legura tipa Pt_3Me (Me – 3d prelazni metal) postoji devet neekvivalentnih adsorpcionih mesta, a ukoliko dođe do površinske segregacije platine uz formiranje platinskog monosloja na površini broj mogućih adsorpcionih mesta raste na 16 [40].



Slika 5. Adsorpciona mesta na čistoj Pt(111) (levo) i Pt(001) površini (desno).

Figure 5. Adsorption sites on clean Pt(111) (left) and Pt(001) surface (right).

Problem određivanja adsorpcionog mesta je poznat u slučaju adsorpcije CO na Pt(111) površinu (u literaturi se sreće kao „CO puzzle“ [41]). Pokazano je eksperimentalno da je preferencijalno adsorpciono mesto u ovom slučaju top adsorpciono mesto [42], ali se na osnovu DFT proračuna za preferencijalno mesto dobija trostruko koordinisano fcc adsorpciono mesto (vezivanje preko C atoma je, s druge strane, pravilno predviđeno, kao i adsorpcioni IC spektri koji odgovaraju molekulu CO adsorbovanom na različitim adsorpcionim mestima). Veliki napor je učinjen u smislu prevazilaženja ovog problema. Kao jedno od mogućih rešenja predloženo je da se kao preferencijalno adsorpciono mesto ne definiše ono koje ima najnižu energiju adsorpcije nego ono koje ima odgovarajući vibracioni IC spektar u adsorbovanom stanju [43].

Važno pitanje u vezi sa hemisorpcijom je kako se sa promenom elektronske strukture površine menja energija adsorpcije datog adsorbata. Rane teorije (Newns–Anderson model [44,45]) su ponudile vrlo dobro objašnjenje hemisorpcije i opisale njene glavne karakteristike. Ove teorije su detaljno razrađene od strane Norskova i saradnika [27,46,47] koju su uveli model d trake. Prema ovim autorima, energija adsorpcije atomskog adsorbata na prelaznom metalu se može razdvojiti na dva dela, jedan koji potiče od interakcije orbitala adsorbata sa sp trakama metala, E_{sp} , i jedan koji potiče od hibridizacija orbitala adsorbata sa d-trakama metala, E_{d-hyb} :

$$E_{ads} = E_{sp} + E_{d-hyb} \quad (1)$$

Prvi tip interakcije predstavlja glavni doprinos u E_{ads} i izaziva renormalizaciju stanja adsorbata koja se sada pokoravaju obliku sp trake metala. Pored toga, au-

tori predpostavljaju da svi prelazni i sp metali imaju istu strukturu sp traka, pa je ovaj član isti za sve metale. Kada su stanja adsorbata renormalizovana sp trakama substrata, p-d interakcija se posmatra kao perturbacija nastalih nivoa. Ako pretpostavimo da je položaj energetskog nivoa adsorbata, ε_a , a položaj d trake substrata opisan položajem njenog centra, E_d , energija hibridizacije, E_{d-hyb} , data je jednačinom:

$$E_{d-hyb} = -(1-f) \frac{2V_a^2}{(E_d - \varepsilon_a)} + 2(1+f)\gamma W_a^2 \quad (2)$$

gde su f , V_a^2 i γ frakciona populacija d stanja prelaznog metala, matrični element za interakciju atoma adsorbata i površine i promenljivi parametar. Pri tome, prvi član u jednačini je privlačan, a drugi odbojan (Paulijeva repulzija). U slučaju da su svi parametri u jednačini (2) konstantne, a da se menja samo položaj centra d trake metala sa kojim se adsorbat veže (u relativno uskom intervalu), može se očekivati linearnu vezu između E_{d-hyb} i E_d . Pored toga, kako je energija adsorpcije atoma data jednačinom (1) možemo očekivati linearnu vezu između E_{ads} i E_d .

U slučaju interakcije molekula sa površinama, situacija se komplikuje zbog povećanja broja energetskih nivoa koji interaguju sa sp i d trakama metala. Ako se pretpostavi da molekul ima dva energetska nivoa (kod CO na primer 5σ i $2\pi^*$) energija hibridizacije je data jednačinom:

$$E_{d-hyb} = E_{d-hyb}^{5\sigma} + E_{d-hyb}^{2\pi^*} \quad (3)$$

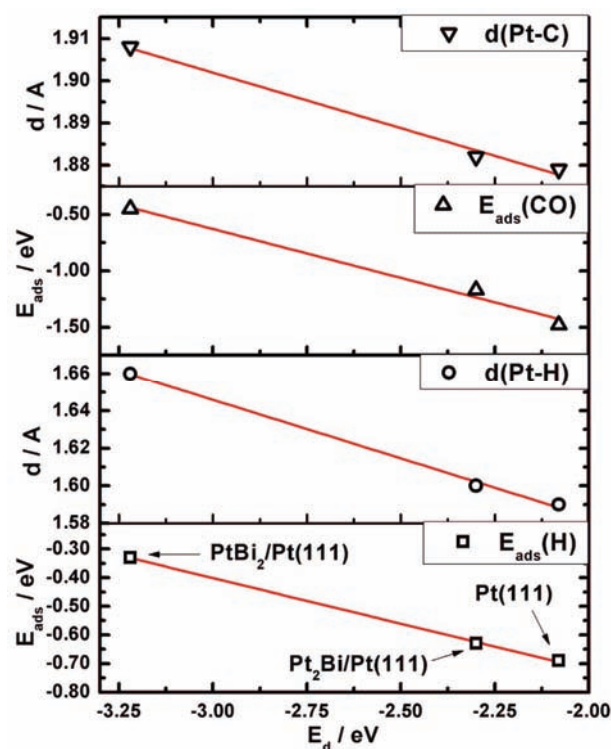
koja dalje daje:

$$E_{d-hyb} = -\frac{2(1-f)V_{5\sigma}^2}{|E_d - \varepsilon_{5\sigma}|} - 2f \frac{V_{2\pi}^2}{\varepsilon_{2\pi} - E_d} + 2(1+f)\gamma_{5\sigma}V_{5\sigma}^2 + 2\gamma_{2\pi}V_{2\pi}^2 \quad (4)$$

Slika 6 demonstrira linearnu vezu E_d i energije adsorpcije, predviđenu modelom d-trake, za slučaj atomske (H) i molekulske adsorpcije (CO). U velikom broju studija objavljenih od postavljanja modela d trake, pokazala se njegova upotrebljivost i značaj. Utvrđivanje različitih adsorpcionih trendova je zaokupilo dosta pažnje teoretičara koji rade u oblasti katalize i elektrokatalize. Tako je, na primer, pokazano da postoji linearna veza između energije adsorpcije atomskih vrsta A ($A = O, C, N$ i S) i energija adsorpcije molekularnih vrsta, AH_x , dobijenih dodavanjem vodonika na ove atome ($AH_x = OH_x, CH_x, NH_x, SH_x$) [49]. Autori su kao glavni rezultat istakli da je nagib ove linearne veze (γ) vrlo dobro aproksimiran izrazom:

$$\gamma = \frac{x_{max} - x}{x_{max}} \quad (5)$$

pri čemu su x_{max} i x maksimalan broj atoma vodonika koji može da se veže za atom, i broj atoma vodonika u molekulskom fragmentu AH_x , redom. Autori su demonstrirali upotrebu dobijenih relacija skaliranja na primeru izračunavanja reakcionih energija za hidrogenaciju niza malih organskih molekula. Nakon toga, demonstrirana je primena reakcija skaliranja i na reakcije metanacije i sinteze amonijaka katalisanih na površinama prelaznih metala [50].



Slika 6. Energije adsorpcije i ravnotežne dužine veza u slučaju adsorpcije atomskog vodonika $E_{ads}(H)$, $d(Pt-H)$ i molekula CO ($E_{ads}(CO)$, $d(Pt-C)$) na $Pt_xBi_{1-x}/Pt(111)$ površinske legure. U ovom slučaju energija adsorpcije CO na $Pt(111)$ površini za top adsorpciono mesto izračunata je sa greškom od oko 2 KJ mol^{-1} u odnosu na eksperimentalnu vrednost (rezultati preuzeti iz [48]).

Figure 6. Adsorption energies and equilibrium bond lengths in the cases of adsorption of atomic hydrogen $E_{ads}(H)$, $d(Pt-H)$ and CO molecule $E_{ads}(CO)$, $d(Pt-C)$ on $Pt_xBi_{1-x}/Pt(111)$ surface alloys. In this case adsorption energy of CO for top-site was calculated with the absolute error of approx. 2 KJ mol^{-1} relative to the experimental value (data taken from [48]).

Deskriptori katalitičke aktivnosti i dizajn katalizatora i elektrokatalizatora

Postoji nekoliko primera gde je kompletna kinetika katalitičke reakcije dobijena primenom DFT izračunavanja [51–54]. Dobijeno slaganje sa eksperimentima je izmeđujuće dobro. Ipak, kompletan opis neke reakcije na seriji različitih površina je težak i zahtevan zadatak, pa je stoga mnogo ekonomičnije identifikovati neke od osobina na mikroskopskom nivou koje se mogu jedno-

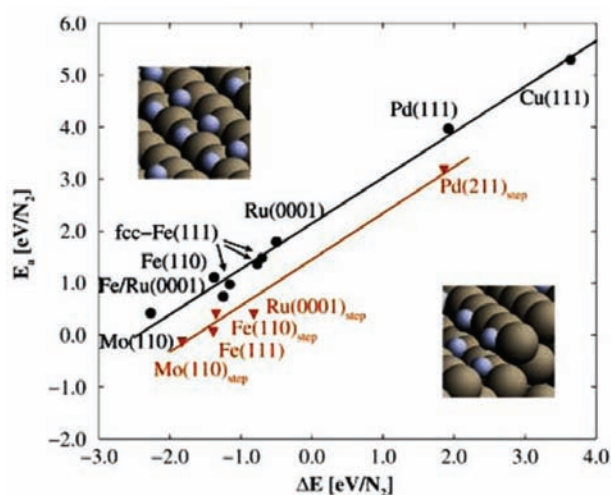
značno povezati sa makroskopskom kinetikom. Identifikacija katalitičkih deskriptora u ovom trenutku omogućava skrining velikog broja sistema u potrazi za novim katalizatorima. U ovom smislu, značajno je bilo opažanje da su energije adsorpcije reakcionih vrsta vrlo dobro korelisane sa energijama aktivacije elementarnih reakcija u složenom procesu [9,55]. Na primer, pokazano je da postoji veza između energije aktivacije za disocijaciju, E_a , i energije adsorpcije produkata disocijacije različitih molekularnih vrsta (N_2 , CO, NO, O_2). One ne zavise od vrste površine na kojoj dolazi do disocijacije niti molekulske vrste koja disosuje (slika 7). Relacije glase [55,56]:

$$E_a = (2,07 \pm 0,07) + E_{\text{ads}}(0,90 \pm 0,04) \quad (6)$$

(za gusto pakovane površine)

$$E_a = (1,34 \pm 0,09) + E_{\text{ads}}(0,87 \pm 0,05) \quad (7)$$

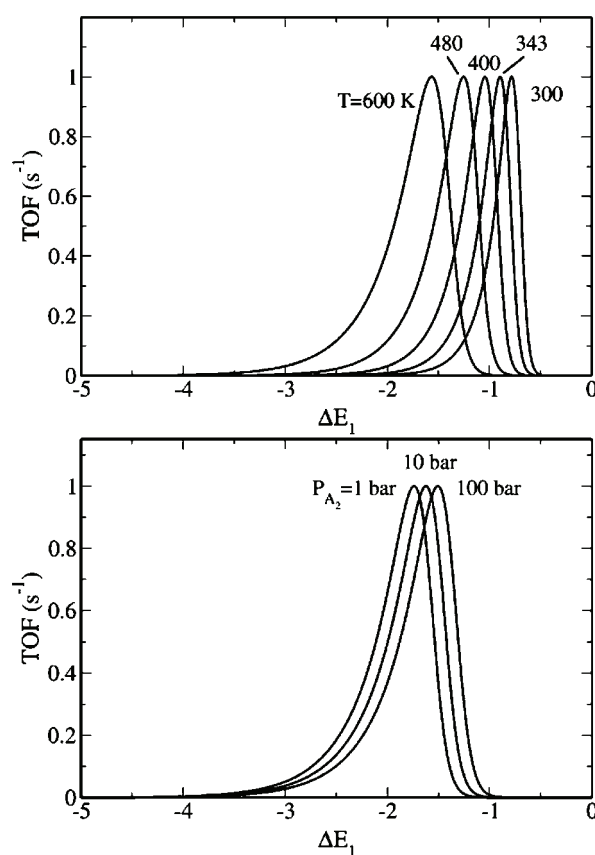
(za stepove na površini)



Slika 7. Energija aktivacije za disocijaciju N_2 na nizu gusto pakovanih površina (PCK (111), HGP (0001), ZCK (110); ■) i površinama sa stepovima (▼; preuzeto iz [55]; © Elsevier). Figure 7. Activation energy for dissociation of N_2 on densely-packed surfaces (FCC(111), HCP (0001), BCC (110); ■) and stepped surfaces (▼; taken from [55]; © Elsevier).

Date jednačine omogućavaju izračunavanje kompletnih reakcionih profila za mnoge reakcije uz minimalno korišćenje kompjutacionih resursa. Treba primetiti da su ove relacije zapravo univerzalne Bronšted–Evans–Polanijeve relacije [57,58] za disocijaciju pomenutih molekula. Primena jednačina (6) i (7) direktno povezuje energije adsorpcije reaktivnih vrsta sa katalitičkom aktivnošću površina, rezultujući u poznatim vulkanovim krivama. Pokazano je da korišćenje dobijenih linearnih veza (jednačina (6) i (7)) za najreaktivnija mesta na površinama, podataka za adsorpciju N_2 i ranije postavljenog modela za sintezu amonijaka omogućava izračunavanje reaktivnosti površina u datim eksperimentalnim uslovima. Pri tome je pokazano da je maksimum reaktivnosti određen sa dva kompetitivna efekta: diso-

cijacijom molekula N_2 i brzinom uklanjanja reakcionih proizvoda, što u osnovi predstavlja poznati Sabatijeov princip [59]. Nakon toga, korišćenjem istog pristupa pokazano je kako maksimum katalitičke aktivnosti zavisi od konkretnih eksperimentalnih uslova (slika 8) što je koncept za koji se očekuje da bude od značaja u budućnosti prilikom dizajna industrijskih reaktora i odabira optimalnog katalizatora za date uslove [60].

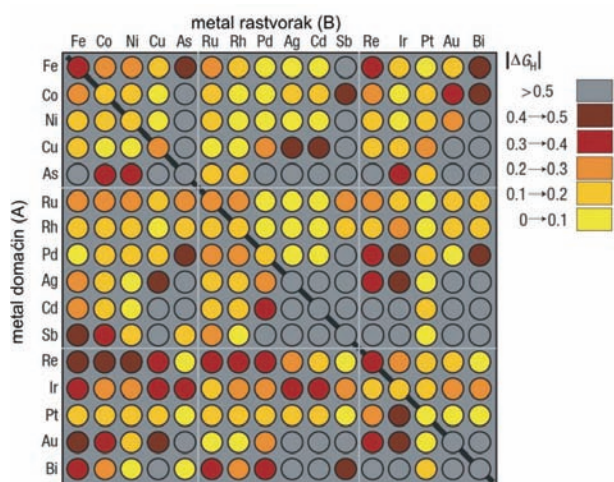


Slika 8. Katalitička aktivnost površina u funkciji ΔE_1 (energija adsorpcije produkata disocijacije molekula A_2) za različite eksperimentalne uslove pritiska i temperature. Vidi se da se različiti materijali (definisani sa ΔE_1) ponašaju kao optimalan katalizator pri različitim uslovima. Za konkretan slučaj pretpostavljeno je da se reakcija odvija prema Eli–Ridlovom mehanizmu [61] (preuzeto iz [60]; © Elsevier).

Figure 8. Catalytic activity of different surfaces as a function of ΔE_1 (adsorption energy of dissociation products of A_2) for different experimental condition of temperature and pressure. Different materials (defined with ΔE_1) act as optimal catalysts in different conditions. For a given case it was assumed that reaction takes place according to Eley–Rideal mechanism [61] (taken from [60]; © Elsevier).

Postoje primeri primene teorijskog pristupa u potrazi za novim katalizatorima i elektrokatalizatorima [62–64]. Prvi primer detaljnog kompjutacionog skrininga može se naći u radu Andersona i saradnika [65] koji primenili ovaj pristup u potrazi za novim katalizatorima za reakciju metanacije. Ova potraga je konačno

rezultirala u komercijalizaciji novog katalizatora [66]. U poređenju sa reakcijama u gasnoj fazi, elektrohemijske reakcije su znatno složenije zbog prisustva tečne faze i naelektrisanja površine [67]. Ipak, značajni pomaci su zabeleženi i u ovoj oblasti. Grili i saradnici [68] su publikovali komputacionu studiju koja je ispitala katalitičku aktivnost preko 700 različitih površina za reakciju izdvajanja vodonika (slika 9).



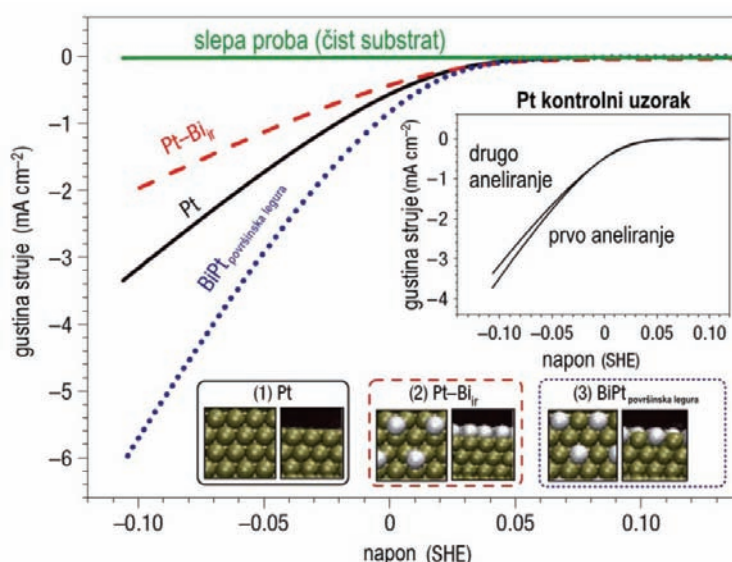
Slika 9. Apsolutna vrednost slobodne energije adsorpcije vodonika, ΔG_H , na površinskim legurama tipa $A_2B/A(111)$ (prilagođeno iz [68]; © Nature Publishing Group).
Figure 9. Absolute values of free energy of hydrogen adsorption, ΔG_H , on surface alloys with $A_2B/A(111)$ composition (adopted from [68]; © Nature Publishing Group).

Kao deskriptor katalitičke aktivnosti u ovom slučaju je korišćena slobodna energija adsorpcije vodonika, ΔG_H [69]. Imajući u vidu rad Parsonsa [70] i kriterijume stabilnosti površine u odgovarajućem elektrohemijom okruženju koje su autori postavili, površinska legura platine i bizmuta je izdvojena kao mogući kandidat za elektrokatalizator u elektrohemijom reakciji izdvajanja vodonika. Pažljivom elektrohemijom sintezom i ispitivanjem elektrohemijom osobina pokazano je da Pt-Bi površinska legura zaista ima bolju elektrokatalitičku aktivnost od čiste površine platine (slika 10).

Pored pitanja katalitičke aktivnosti važno je i pitanje selektivnosti katalizatora. Postoji nekoliko teorijskih studija koje bave ovim problemom, kao što je na primer analiza sinteze etilen-oksida [71], selektivne oksidacije CO u atmosferi bogatoj vodonikom [72] ili selektivna hidrogenacija acetilena [73].

ZAKLJUČAK

Tehnike teorijske hemije, posebno teorija funkcionala gustine, poslednjih 20 godina pokazale su se kao izuzetno moćno oruđe u rešavanju problema iz oblasti nauke o površinama, heterogene katalize kao i elektrohemije i elektrokatalize. Ove tehnike su našle primenu u objašnjavanju pojedinačnih primera i rešavanju određenih problema u ovim oblastima, kao i objašnjavanju adsorpcionih i katalitičkih trendova. Kada je u pitanju analiza čistih površina ili adsorpcije atomskih ili molekulskih vrsta na dobro definisanim površinama, primena teorijskih metoda je rutinska. Konačni cilj kome se teži



Slika 10. I-E kriva za izdvajanje vodonika na platini, Pt-Bi površinskoj leguri i površini platine sa ireverzibilno adsorbovanim bizmutom ($Pt-Bi_{ir}$). Ova legura je izabrana kao pogodan kandidat za reakciju izdvajanja vodonika među više od 700 površinskih legura (prilagođeno iz [68]; © Nature Publishing Group).

Figure 10. I-E curve for hydrogen evolution reaction on platinum, Pt-Bi surface alloys and Pt surface with irreversibly adsorbed bismuth ($Pt-Bi_{ir}$). This alloy was selected as a possible candidate for a given reaction among more than 700 surface alloys included in the study (adopted from [68]; © Nature Publishing Group).

je *in silico* modeliranje katalizatora i elektrokatalizatora u skladu sa zadatim potrebama. Iako je ovakav proces modeliranja daleko od trenutnih mogućnosti, obećavajuće deluje činjenica da postoji određeni broj studija ovakvog tipa na ograničenom broju sistema i da je slaganje sa eksperimentima u datim slučajevima vrlo dobro. Očekuje se da će u skorije vreme skining novih materijala dobiti još jednu dimenziju, odnosno da će se raditi kompjutacioni skining katalizatora po svim mogućim reakcionim uslovima. Na ovaj način, modeliranje novih materijala na atomskom nivou će se praktično implementirati u industrijski hemijski inženjering.

Pored svega nabrojanog, treba istaći da, kada su u pitanju eksperimentalne tehnike, do sada je trend takav da im cena sa vremenom raste. S druge strane, cena kompjutacionih eksperimenata će opadati u korelaciji sa povećanjem brzine računara, a već u ovom trenutku dostupan je veliki broj (besplatnih) naučnih softvera za *ab initio* i druga izračunavanja [17,74–76] sa ogromnim zajednicama korisnika. Ovo znači da se od kompjutacionih tehnika u budućnosti očekuje da daju značajan doprinos u velikom broju, kako fundamentalnih, tako i primenjenih naučnih disciplina.

Zahvalnost

Autori se zahvaljuju Ministarstvu za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije za finansijsku podršku (Projekat br. 142047).

LITERATURA

- [1] J.R. Kitchin, J.K. Nørskov, M.A. Barteau, J.G. Chen, Modification of the surface electronic and chemical properties of Pt(111) by subsurface 3d transition metals, *J. Chem. Phys.* **120** (2004) 10240–10246.
- [2] M.T.M. Koper, in: *Modern Aspects of Electrochemistry*, C.G. Vayenas, B.E. Conway, R.E. White (Eds.), No. 36, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2000, pp. 51–130.
- [3] J.L. Whitten, H. Yang, Theory of chemisorption and reactions on metal surfaces, *Surf. Sci. Rep.* **24** (1996) 55–124.
- [4] R.A. van Santen, M. Neurock, Concepts in theoretical heterogeneous catalytic reactivity, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **37** (1995) 557–698.
- [5] S.R. Calvo, P.B. Balbuena, Density functional theory analysis of reactivity of Pt_xPd_y alloy clusters, *Surf. Sci.* **601** (2007) 165–171.
- [6] J.A. Pople, *Angew. Chem. Int. Ed. Quantum Chemical Models (Nobel Lecture)* **38** (1999) 1894–1902.
- [7] W. Kohn, Nobel Lecture: Electronic structure of matter – wave functions and density functional, *Rev. Mod. Phys.* **71** (1999) 1253–1266.
- [8] J. Greeley, J. K. Nørskov, M. Mavrikakis, Electronic structure and catalysis on metal surfaces, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **53** (2002) 319–348.
- [9] J.K. Nørskov, T. Bligaard, J. Rossmeisl, C.H. Christensen, Towards the computational design of solid catalysts, *Nature Chem.* **1** (2009) 37–46.
- [10] Z. Shi, J. Zhang, Z.-S. Liu, H. Wang, D.P. Wilkinson, Current status of *ab initio* quantum chemistry study for oxygen electroreduction on fuel cell catalysts, *Electrochim. Acta* **51** (2006) 1905–1916.
- [11] L. Guan, X. Lia, Q. Lia, J. Guoa, L. Jina, Q. Zhaoa, B. Liua, Relaxation and electronic states of Au(100), (110) and (111) surfaces, *Solid State Commun.* **149** (2009) 1561–1564.
- [12] A.U. Nilekar, M. Mavrikakis, Improved oxygen reduction reactivity of platinum monolayers on transition metal surfaces, *Surf. Sci.* **602** (2008) L89–L94.
- [13] W. Counts, M. Friák, D. Raabe, J. Neugebauer, Using *ab initio* calculations in designing bcc Mg–Li alloys for ultra-lightweight applications, *Acta Mater.* **57** (2009) 69–76.
- [14] D.P. Woodruff, J. Robinson, Sb-induced surface stacking faults at Ag(111) and Cu(111) surfaces: density-functional theory results, *J. Phys. Condens. Matter* **12** (2000) 7699–7704.
- [15] T. Jacob, Theoretical investigations on the potential-induced formation of Pt oxide surfaces, *J. Electroanal. Chem.* **607** (2007) 158–166.
- [16] N.E. Singh-Miller, N. Marzari, First-principles study of the surface energies, work functions, and surface relaxations of low index metallic surfaces *Cond. Mat. mtrl-sci*, (2008) arXiv:0801.1077v1.
- [17] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. Fabris, G. Fratesi, S. de Gironcoli, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R.M. Wentzcovitch, QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Phys.:Condens. Matter*, in press (<http://arxiv.org/abs/0906.2569>).
- [18] J.L.F. Da Silva, C. Stampfl, M. Scheffler, Converged properties of clean metal surfaces by all-electron first-principles calculations, *Surf. Sci.* **600** (2006) 703–715.
- [19] A.R. Sandy, S.G.J. Mochrie, D.M. Zehner, K.G. Huang, D. Gibbs, Structure and phases of the Au(111) surface: X-ray-scattering measurements, *Phys. Rev. B* **43** (1991) 4667–4687.
- [20] G.A. Somorjai, *Chemistry in Two Dimensions: Surfaces*, Cornell University Press, 1981.
- [21] W.C. Johnson, J.M. Blakely, *Interfacial Segregation*, ASM, Metals Park, 1979.
- [22] P.A. Dowben, A. Miller, *Surface Segregation Phenomena*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1990.
- [23] A.V. Ruban, H.L. Skriver, J.K. Nørskov, Surface segregation energies in transition-metal alloys, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 15990.
- [24] Y. Ma, P. B. Balbuena, Pt surface segregation in bimetallic Pt₃M alloys: A density functional theory study, *Surf. Sci.* **602** (2008) 107–113.
- [25] V.R. Stamenkovic, B.S. Mun, M. Arenz, K.J.J. Mayrhofer, C.A. Lucas, G. Wang, P.N. Ross, N.M. Markovic, Trends in electrocatalysis on extended and nanoscale Pt-bimetallic alloy surfaces, *Nature Mater.* **6** (2007) 241–247.

- [26] R. Hoffmann, A chemical and theoretical way to look at bonding on surfaces, *Rev. Mod. Phys.* **60** (1988) 601–628.
- [27] B. Hammer, J.K. Nørskov, Electronic factors determining the reactivity of metal surfaces, *Surf. Sci.* **343** (1995) 211–220.
- [28] A. Ruban, B. Hammer, P. Stolze, H.L. Skriver, J.K. Nørskov, Surface electronic structure and reactivity of transition and noble metal surfaces, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **115** (1997) 421–429.
- [29] J.R. Kitchin, J.K. Nørskov, M.A. Barteau, J.G. Chen, Role of strain and ligand effects in the modification of the electronic and chemical properties of bimetallic surfaces, *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004) 156–801.
- [30] T. Bligaard, J.K. Nørskov, Ligand effects in heterogeneous catalysis and electrochemistry, *Electrochim. Acta* **52** (2007) 5512–5516.
- [31] N.D. Lang, W. Kohn, Theory of metal surfaces: work function, *Phys. Rev. B* **3** (1971) 1215–1223.
- [32] C.J. Fall, N. Binggeli, A. Baldereschi, Deriving accurate work functions from thin-slab calculations, *J. Phys: Condens. Matter* **11** (1999) 2689–2696.
- [33] R. Ishii, K. Matsumura, A. Sakai, T. Sakata, Work function of binary alloys, *Appl. Surf. Sci.* **169-170** (2001) 658–661.
- [34] I. Pašti, S. Mentus, Electronic properties of the $Pt_xMe_{1-x}/Pt(111)$ (Me = Au, Bi, In, Pb, Pd, Sn and Cu) surface alloys: DFT study, *Mater. Chem. Phys.* **116** (2009) 94–101.
- [35] T. Paffet, S.C. Gebhard, R.G. Windham, B.E. Koel, Chemisorption of CO, H₂, and O₂ on Ordered Sn/Pt(111) Surface Alloys, *J. Phys. Chem.* **94** (1990) 6831–6839.
- [36] I. A. Pašti, S. V. Mentus, Modification of electronic properties of Pt(111) surface by means of alloyed and adsorbed metals: DFT study, *Russ. J. Phys. Chem. A.* **83** (2009) 1531–1536.
- [37] D.C. Ford, Y. Xu, M. Mavrikakis, Atomic and molecular adsorption on Pt(111), *Surf. Sci.* **587** (2005) 159–174.
- [38] P.J. Feibelman, d-electron frustration and the large fcc *versus* hcp binding preference in O adsorption on Pt(111), *Phys. Rev. B* **56** (1997) 10532–10537.
- [39] W.-X. Li, C. Stampfl, M. Scheffler, Oxygen adsorption on Ag(111): A density-functional theory investigation, *Phys. Rev. B* **65** (2002) 075407.
- [40] Y. Ma, P. B. Balbuena, Surface segregation in bimetallic Pt₃M (M = Fe, Co, Ni) alloys with adsorbed oxygen, *Surf. Sci.* **603** (2009) 349–353.
- [41] P.J. Feibelman, B. Hammer, J.K. Nørskov, F. Wagner, M. Scheffler, R. Stumpf, R. Watwe, J. Dumesic, The CO/Pt(111) Puzzle, *J. Phys. Chem. B* **105** (2001) 4018–4025.
- [42] H. Steininger, S. Lehwald, H. Ibach, On the adsorption of CO on Pt(111), *Surf. Sci.* **123** (1982) 264–282.
- [43] I. Dabo, A. Wieckowski, N. Marzari, vibrational recognition of adsorption sites for CO on platinum and platinum–ruthenium surfaces, *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2007) 11045–11052.
- [44] D.M. News, Self-consistent model of hydrogen chemisorption, *Phys. Rev.* **178** (1969) 1123–1135.
- [45] P.W. Anderson, Localized magnetic states in metals, *Phys. Rev.* **124** (1961) 41–53.
- [46] B. Hammer, Y. Morikawa, J.K. Nørskov, CO chemisorption at metal surfaces and overlayers, *Phys. Rev. Lett.* **76** (1996) 2141–2144.
- [47] B. Hammer, J.K. Nørskov, Theoretical surface science and catalysis – calculations and concepts, *Adv. Catal.* **45** (2000) 71–129.
- [48] I. Pašti, S. Mentus, DFT study of adsorption of hydrogen and carbon monoxide on Pt_xBi_{1-x}/Pt(111) bimetallic overlayers: correlation to surface electronic properties, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11** (2009) 6225–6233.
- [49] F. Abild-Pedersen, J. Greeley, F. Studt, J. Rossmeisl, T.R. Munter, P.G. Moses, E. Skulason, T. Bligaard, J.K. Nørskov, Scaling properties of adsorption energies for hydrogen-containing molecules on transition-metal surfaces, *Phys. Rev. Lett.* **99** (2007) 016105.
- [50] G. Jones, T. Bligaard, F. Abild-Pedersen, J.K. Nørskov, Using scaling relations to understand trends in the catalytic activity of transition metals, *J. Phys. Condens. Matter* **20** (2008) 064239.
- [51] E.W. Hansen, M. Neurock, First-principles-based Monte Carlo simulation of ethylene hydrogenation kinetics on Pd, *J. Catal.* **196** (2000) 241–252.
- [52] K. Reuter, D. Frenkel, M. Scheffler, The steady state of heterogeneous catalysis, studied by first-principles statistical mechanics, *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004) 116105.
- [53] K. Honkala, A. Hellman, I.N. Remediakis, A. Logadottir, A. Carlsson, S. Dahl, C.H. Christensen, J.K. Nørskov, Ammonia synthesis from first-principles calculations, *Science* **307** (2005) 555–558.
- [54] S.Kandoi, J. Greeley, M.A. Sanchez-Castillo, S.T. Evans, A.A. Gokhale, J.A. Dumesic, M. Mavrikakis, Prediction of experimental methanol decomposition rates on platinum from first principles. *Top. Catal.* **37** (2006) 17–28.
- [55] A. Logadottir, T. H. Rod, J. K. Nørskov, B. Hammer, S. Dahl and C. J. H. Jacobsen, The Brønsted–Evans–Polanyi relation and the volcano plot for ammonia synthesis over transition metal catalysts, *J. Catal.* **197** (2001) 229–231.
- [56] J.K. Nørskov, T. Bligaard, A. Logadottir, S. Bahn, L.B. Hansen, M. Bollinger, H. Bengaard, B. Hammer, Z. Sljivancanin, M. Mavrikakis, Y. Xu, S. Dahl, C.J.H. Jacobsen, Universality in heterogeneous catalysis, *J. Catal.* **209** (2002) 275–278.
- [57] N. Brønsted, Acid and Basic Catalysis, *Chem. Rev.* **5** (1928) 231–338.
- [58] M.G. Evans, N.P. Polanyi, Inertia and driving force of chemical reactions, *Trans. Faraday Soc.* **34** (1938) 11–23.
- [59] P. Sabatier, Hydrogénations et déshydrogénations par catalyse, *Ber. Deutsch. Chem. Gesellschaft* **44** (1911) 1984–2001.
- [60] T. Bligaard, J.K. Nørskov, S. Dahl, J. Matthiesen, C.H. Christensen, J. Sehested, The Brønsted–Evans–Polanyi relation and the volcano curve in heterogeneous catalysis, *J. Catal.* **224** (2004) 206–217.
- [61] I. Chorkendorff, J.W. Niemantsverdriet, *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2003.
- [62] F. Besenbacher, I. Chorkendorff, B.S. Clausen, B. Hammer, A.M. Molenbroek, J.K. Nørskov, I. Stensgaard, Design of a surface alloy catalyst for steam reforming, *Science* **279** (1998) 1913–1915.

- [63] P. Strasser, Q. Fan, M. Devenney, W.H. Weinberg, P. Liu, J.K. Nørskov, High throughput experimental and theoretical predictive screening of materials – A comparative study of search strategies for new fuel cell anode catalysts, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 11013–11021.
- [64] J. Greeley, M. Mavrikakis, Alloy catalysts designed from first principle, *Nature Mater.* **3** (2004) 810–815.
- [65] M.P. Andersson, T. Bligaard, A. Kustov, K.E. Larsen, J. Greeley, T. Johannessen, C.H. Christensen, J.K. Nørskov, Toward computational screening in heterogeneous catalysis: Pareto-optimal methanation catalysts, *J. Catal.* **239** (2006) 501–506.
- [66] J. Sehested, K.E. Larsen, A.L. Kustov, A.M. Frey, T. Johannessen, T. Bligaard, M.P. Andersson, J.K. Nørskov, C.H. Christensen, Discovery of technical methanation catalysts based on computational screening, *Top. Catal.* **45** (2007) 9–13.
- [67] R. Jinnouchi, A.B. Anderson, Aqueous and surface redox potentials from self-consistently determined Gibbs energies, *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 8747–8750.
- [68] J. Greeley, T.F. Jaramillo, J. Bonde, I. Chorkendorff, J.K. Nørskov, Computational high-throughput screening of electrocatalytic materials for hydrogen evolution, *Nature Mater.* **5** (2006) 909–913.
- [69] S. Trasatti, Work function, electronegativity, and electrochemical behaviour of metals: III. Electrolytic hydrogen evolution in acid solutions, *J. Electroanal. Chem.* **39** (1972) 163–184.
- [70] R. Parsons, The rate of electrolytic hydrogen evolution and the heat of adsorption of hydrogen, *Trans. Faraday Soc.* **54** (1958) 1053–1063.
- [71] S. Linic, J. Jankowiak, M.A. Barteau, Selectivity driven design of bimetallic ethylene epoxidation catalysts from first principles, *J. Catal.* **224** (2004) 489–493.
- [72] S. Alayoglu, A.U. Nilekar, M. Mavrikakis, B. Eichhorn, Ru–Pt core-shell nanoparticles for preferential oxidation of carbon monoxide in hydrogen, *Nature Mater.* **7** (2008) 333–338.
- [73] F. Studt, F. Abild-Pedersen, T. Bligaard, R.Z. Sørensen, C.H. Christensen, J.K. Nørskov, Identification of non-precious metal alloy catalysts for selective hydrogenation of acetylene, *Science* **320** (2008) 1320–1322.
- [74] Dacapo software, (<http://dcwww.camd.dtu.dk/campos/Dacapo/>).
- [75] J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, D. Sánchez-Portal, The Siesta method for ab initio order-N materials simulation, *J. Phys. Condens. Matter.* **14** (2002) 2745–2779.
- [76] W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten, VMD – Visual Molecular Dynamics, *J. Molec. Graphics* **14** (1996) 33–38.

SUMMARY

THEORETICAL CHEMISTRY IN CATALYSIS AND ELECTROCHEMISTRY

Igor A. Pašti, Slavko V. Mentus

Faculty of Physical Chemistry, Belgrade

(Review paper)

The last two decades have witnessed extremely fast development of different computational techniques applied in surface science, catalysis, electrochemistry and electrocatalysis. Special place among these computational techniques have the ones based on Density Functional Theory (DFT). State-of-the-art DFT-GGA calculations used with appropriate models for the surface structure can reproduce equilibrium lattice constants within several hundredths of an angstrom, vibrational frequencies with an accuracy of 5%, while adsorption energies of different atomic and molecular adsorbates are estimated within 0.15 eV. Starting with rather simple questions, such as structure and stability of clean surfaces of metals and alloys, toward its electronic structure and adsorption trends, all the way to the computational modeling of new catalysts and electrocatalysts, some of the most important results in this field are summarized and some of the possible direction in future development are outlined.

Ključne reči: Teorija funkcionala gustine • Adsorpcija • Dizajn katalizatora

Key words: Density functional theory • Adsorption • Catalysts' design