UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

RAFAEL COSTA AMARAL

Estudo *ab initio* da adsorção de
metanol, etanol e glicerol sobre
superfícies de platina com defeitos e
ligas de Pt₃Ni com tensões

São Carlos, SP

2019

RAFAEL COSTA AMARAL

Estudo *ab initio* da adsorção de
metanol, etanol e glicerol sobre
superfícies de platina com defeitos e
ligas de Pt₃Ni com tensões

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Química do Instituto
de Química de São Carlos da Universidade
de São Paulo, para obtenção do Título de
Doutor em Ciências.

Área de Concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Juarez Lopes
Ferreira da Silva

Exemplar revisado

O exemplar original encontra-se em
acervo reservado na Biblioteca do IQSC-USP

São Carlos, SP

2019

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL
DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU
ELETRÔNICO PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE
CITADA A FONTE.

Aos meus irmãos, Abraão e Brenda.

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço a minha família, por ter sempre acreditado na minha capacidade, em especial aos meus avós Eliel e Lucinha, por terem abdicado de confortos para dar uma educação de qualidade a mim e aos meus irmãos. Também agradeço à Sueny, sua mãe Dulce, e sua família, por todo apoio e carinho que me fizeram sentir em casa, mesmo estando tão longe da minha terra natal.

Sou bastante grato à Profa. Dra. Rosenira Serpa da Cruz, pelos valiosos ensinamentos durante minha iniciação científica, ao Prof. Dr. Albérico B. F. da Silva, por todo apoio durante meu mestrado, e ao meu orientador Prof. Dr. Juarez L. F. Da Silva, por ter me recebido no grupo QTNano e pelo extremo profissionalismo e dedicação demonstrados durante a supervisão da minha pesquisa de doutorado. Também agradeço, brevemente, aos colegas de trabalho, servidores e professores que, durante minha vida acadêmica, contribuíram de forma direta ou indireta para a conclusão deste projeto.

Por fim, agradeço pelo apoio financeiro às instituições de fomento CAPES, FAPESP e CNPq, especialmente a última pela bolsa de estudos concedida (n^o de processo 140825/2015-0); ao CISC por hospedar o cluster do grupo QTNano; ao LCCA-USP pelo tempo de cálculo fornecido no cluster Águia; ao LNCC pelos recursos disponibilizados no supercomputador SDumont; e ao IQSC-USP por fornecer excelente infraestrutura aos seus estudantes.

Epígrafe

"We all make choices, but in the end, our choices make us."

- Andrew Ryan, em Bioshock

Resumo

AMARAL, R. C. *Estudo ab initio da adsorção de metanol, etanol e glicerol sobre superfícies de platina com defeitos e ligas de Pt_3Ni com tensões*. 2019. 180 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.

Diversos pesquisadores vêm sugerindo o uso de glicerol e outros alcoóis como matéria-prima para produção de bens de maior valor agregado e para geração de energia elétrica, através de células a combustível. Contudo, o sucesso dessas tecnologias de conversão depende do desenvolvimento de catalisadores mais eficientes. Nesse aspecto, abordagens teóricas se apresentam como ferramentas auxiliares, capazes de fornecer informações difíceis de serem acessadas experimentalmente e que são fundamentais para o projeto de materiais mais eficientes. Nesta tese, foram investigados, via teoria do funcional da densidade (DFT), o papel de defeitos de superfície e efeitos de tensão na adsorção de alcoóis como metanol, etanol e glicerol, sobre superfícies Pt(111) contendo defeitos e ligas de $Pt_3Ni(111)$. Para melhorar a descrição dos sistemas de adsorção, foi adicionada a correção de dispersão DFT-D3 à abordagem da DFT. Através da dinâmica molecular empregando o potencial ReaxFF, foram estudados os efeitos de temperatura sobre glicerol, em diversos níveis de recobrimento de superfície, interagindo com os substratos $Pt_3Ni(111)$. Os resultados mostram que o glicerol se liga através do oxigênio dos grupos hidróxi aos sítios *top* de metais de transição (transition-metal, TM), orientando sua cadeia carbônica quase que totalmente paralela à superfície. Os cálculos de energia de adsorção indicam que o glicerol interage mais fortemente com sítios de baixa coordenação, presentes em superfícies com defeitos, o que pode ser compreendido por meio do modelo da banda *d*. Além disso, a presença de múltiplos sítios de baixa coordenação favorece configurações onde o glicerol se liga à superfície por dois grupos hidróxi, um central e um terminal. Entretanto, existe uma clara preferência de alcoóis se ligarem a sítios de adsorção catiônicos, indicando que a influência de interações Coulombianas é um fator preponderante no processo de adsorção de alcoóis sobre TM. Análises de densidade eletrônica dos sistemas adsorvidos sugerem que a adsorção promove perturbações na densidade eletrônica dos alcoóis, como o deslocamento de densidade eletrônica das ligações C–O e O–H para a região de interação entre a molécula e o substrato, que estão associadas ao estiramento/enfraquecimento das ligações C–O e O–H observados através de análises estruturais. A adição da correção de dispersão DFT-D3 aumentou a magnitude das energias de adsorção e se mostrou essencial para reproduzir a tendência do crescimento da energia de adsorção com o tamanho molecular dos alcoóis, enquanto sua natureza atrativa promoveu a diminuição das distâncias atômicas entre alcoóis e substratos. O estudo de dinâmica molecular mostrou que o campo de força ReaxFF conseguiu reproduzir as configurações DFT de menor energia para temperaturas próximas de 0 K e que outras configurações são favorecidas a temperaturas mais altas. A

presença de outras moléculas de glicerol promove, mediante o aquecimento do sistema, a formação de aglomerados de moléculas ligadas através de interações de hidrogênio, o que estabiliza as moléculas e, provavelmente, retarda seu processo de dessorção. Nos sistemas com maior densidade de moléculas, observou-se, ao final da simulação, a formação de fragmentos $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{O}-$ e átomos de H adsorvidos na superfície, indicando a quebra de ligações O–H do grupo hidróxi terminal.

Palavras-chave: Glicerol. Teoria do funcional da densidade. Superfícies de metais de transição. Defeitos de superfície. Ligas intermetálicas. ReaxFF.

Abstract

AMARAL, R. C. *Ab initio Study of Methanol, Ethanol and Glycerol Adsorption on Defected Platinum Surfaces and Strained Pt₃Ni Alloys*. 2019. 180 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.

Several researchers have been suggesting the use of glycerol and other alcohols as a feedstock to produce higher value-added goods and electricity through fuel cells. However, the success of these conversion technologies depends on the development of efficient catalysts. In this context, theoretical approaches are useful tools that are able to yield important insights that could not be easily obtained from experiments and are fundamental for the future design of more efficient materials. Hence, in this thesis, we investigated via density functional theory (DFT) the role of surface defects and strain effects on the adsorption of methanol, ethanol and glycerol on defected Pt(111) and Pt₃Ni-based surfaces. To improve the description of the adsorbed systems, we added the van der Waals (vdW) correction DFT-D3 to the DFT approach. We also studied through molecular dynamics, employing the ReaxFF potential, the effects of temperature on the glycerol, considering different levels of surface coverage, interacting with the Pt₃Ni(111) substrates. Our results show that the glycerol binds through the oxygen from a terminal hydroxyl group to top sites of transition-metals (TM) with the carbon chain almost parallel to the surface. The calculations of adsorption energy indicate that glycerol interacts strongly with low-coordinated sites, such as those of surface defects, which can be rationalized through the *d*-band model. Furthermore, the presence of multiple low-coordinated sites was related with configuration where the glycerol binds to the substrates by two hydroxyl groups, the central and a terminal one. However, there is a clear preference of the alcohols to bind cationic adsorption sites, which indicates that the Coulomb interactions play a major role on the adsorption process of alcohols on TM. Electron density analyzes suggest that the adsorption promotes perturbations in the electronic density of alcohols, such as a partial displacement of electron density from the C–O and O–H bonds to the region between the molecule and the substrate, which are related with the stretching/weakening of the C–O e O–H, as found in the structural analyzes. The DFT results also show that the addition of the DFT-D3 dispersion correction increased the magnitude of adsorption energies and was essential to reproduce correctly the dependence of the binding energy with the molecule size, while its attractive nature promoted the decrease of the atomic distances between alcohols and substrates. The molecular dynamics showed that the ReaxFF potential was able to reproduce the glycerol DFT lowest energy adsorption configuration for temperatures close to 0 K whereas different configurations are favored in higher temperatures. In the presence of multiple glycerol molecules, the heating of the system promotes the formation of molecular clusters bound through hydrogen interaction, which stabilizes the molecules and, probably, delays the desorption process. In the systems with higher molecular density,

we found that $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{O}-$ fragments and H atoms are formed in the end of the simulation, which indicates that the breaking of O–H bonds from the terminal hydroxyl groups is promoted.

Keywords: Glycerol. Density functional theory. Transition-metal surfaces. Defected surfaces. Intermetallic alloys. ReaxFF.

Lista de Figuras

Figura 2.1 –	Algoritmo geral para simulações de dinâmica molecular.	60
Figura 3.1 –	Representação de tipos de defeitos em superfícies.	66
Figura 3.2 –	Configurações de menor energia para substratos Pt(111) contendo defeitos.	68
Figura 3.3 –	Configurações de menor energia para adsorção de glicerol sobre os substratos Pt(111) contendo defeitos.	72
Figura 3.4 –	Parâmetros geométricos usados para caracterizar a adsorção do glicerol.	75
Figura 3.5 –	Densidades de estados locais para o glicerol em fase gasosa, substratos e sistemas glicerol/substrato.	78
Figura 3.6 –	Correlação entre a mudança na função trabalho do substrato e a carga recebida.	80
Figura 3.7 –	Representação das distâncias de ligação e cargas efetivas para o glicerol adsorvendo sobre os substratos.	81
Figura 4.1 –	Configuração de menor energia para os substratos Pt ₃ Ni.	87
Figura 4.2 –	Configurações DFT de menor energia para o metanol, etanol e glicerol em fase gasosa.	89
Figura 4.3 –	Configurações PBE de menor energia para a adsorção de metanol, etanol e glicerol sobre os substratos Pt ₃ Ni.	91
Figura 4.4 –	Configurações PBE+D3 de menor energia para a adsorção de metanol, etanol e glicerol sobre os substratos Pt ₃ Ni.	92
Figura 4.5 –	Resultados PBE para a diferença de densidade eletrônica após adsorção de metanol, etanol e glicerol sobre os substratos Pt ₃ Ni.	93
Figura 4.6 –	Resultados PBE+D3 para a diferença de densidade eletrônica após adsorção de metanol, etanol e glicerol sobre os substratos Pt ₃ Ni.	94
Figura 4.7 –	Parâmetros estruturais para representar a adsorção de metanol, etanol e glicerol sobre os substratos Pt ₃ Ni.	97
Figura 5.1 –	Diferença entre os substratos usados nos Capítulos 4 e 5.	105

Figura 5.2 –	Representação dos diferentes níveis de recobrimento de superfície para o glicerol sobre o substrato Pt(111).	106
Figura 5.3 –	Configurações instantâneas para a simulações de dinâmica molecular dos substratos Pt ₃ Ni.	108
Figura 5.4 –	Configurações instantâneas para a simulações de dinâmica molecular de uma molécula de glicerol interagindo com os substratos Pt ₃ Ni.	111
Figura 5.5 –	Configurações instantâneas para a simulações de dinâmica molecular de dezesseis moléculas de glicerol interagindo com os substratos Pt ₃ Ni.	112
Figura 5.6 –	Configurações instantâneas para a simulações de dinâmica molecular de um filme de 5 Å de glicerol interagindo com os substratos Pt ₃ Ni.	114
Figura 5.7 –	Configurações instantâneas para a simulações de dinâmica molecular de um filme de 10 Å de glicerol interagindo com os substratos Pt ₃ Ni.	115
Figura 5.8 –	Configurações instantâneas para a simulações de dinâmica molecular de um filme de 20 Å de glicerol interagindo com os substratos Pt ₃ Ni.	116
Figura A.1 –	Estudo de convergência para propriedades da platina na fase cúbica de face centrada.	143
Figura A.2 –	Modelo de <i>slab</i> : representação esquemática da superfície Pt(111).	144
Figura A.3 –	Estudo de convergência para propriedades da superfície Pt(111).	145
Figura A.4 –	Condições periódicas de contorno em cálculos de dinâmica molecular.	147
Figura B.1 –	Configurações PBE para o substrato Pt/Pt(111).	149
Figura B.2 –	Configurações PBE para o substrato Pt ₆ /Pt(111).	150
Figura B.3 –	Correlação entre as energias totais relativas versus número de coordenação efetiva para os substratos Pt ₁₃ /Pt(111).	150
Figura B.4 –	Correlação entre as energias totais relativas versus número de coordenação efetiva para os substratos Pt ₆ /Pt(111).	151
Figura B.5 –	Configurações PBE para o glicerol sobre o substrato Pt(111).	151
Figura B.6 –	Configurações PBE para o glicerol sobre o substrato Pt/Pt(111).	152
Figura B.7 –	Configurações PBE para o glicerol sobre o substrato Pt ₆ ^L /Pt(111).	152
Figura B.8 –	Configurações PBE para o glicerol sobre o substrato Pt ₆ ^T /Pt(111).	153
Figura B.9 –	Configurações PBE para o glicerol sobre o substrato Pt ₁₃ /Pt(111).	153
Figura C.1 –	Configurações PBE para uma bicamada de Pt ₃ Ni(111) adsorvida sobre Ni(111).	156

Figura C.2 – Configurações PBE para uma bicamada de $\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$ adsorvida sobre $\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$	157
Figura C.3 – Configurações PBE para uma bicamada de $\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$ adsorvida sobre $\text{Pt}(111)$	158
Figura C.4 – Configurações PBE para o metanol adsorvido sobre $\text{Ni}(111)$	159
Figura C.5 – Configurações PBE para o metanol adsorvido sobre $\text{Pt}_{12}\text{Ni}_4/\text{Pt}_{12}\text{Ni}_4/\text{Ni}(111)$	160
Figura C.6 – Configurações PBE para o metanol adsorvido sobre $\text{Pt}_{16}/\text{Pt}_8\text{Ni}_8/\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$	161
Figura C.7 – Configurações PBE para o metanol adsorvido sobre $\text{Pt}_{16}/\text{Pt}_8\text{Ni}_8/\text{Pt}(111)$	162
Figura C.8 – Configurações PBE para o metanol adsorvido sobre $\text{Pt}(111)$	163
Figura C.9 – Configurações PBE para o etanol adsorvido sobre $\text{Ni}(111)$	164
Figura C.10 – Configurações PBE para o etanol adsorvido sobre $\text{Pt}_{12}\text{Ni}_4/\text{Pt}_{12}\text{Ni}_4/\text{Ni}(111)$	164
Figura C.11 – Configurações PBE para o etanol adsorvido sobre $\text{Pt}_{16}/\text{Pt}_8\text{Ni}_8/\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$	165
Figura C.12 – Configurações PBE para o etanol adsorvido sobre $\text{Pt}_{16}/\text{Pt}_8\text{Ni}_8/\text{Pt}(111)$	166
Figura C.13 – Configurações PBE para o etanol adsorvido sobre $\text{Pt}(111)$	167
Figura C.14 – Configurações PBE para o glicerol adsorvido sobre $\text{Ni}(111)$	167
Figura C.15 – Configurações PBE para o glicerol adsorvido sobre $\text{Pt}_{12}\text{Ni}_4/\text{Pt}_{12}\text{Ni}_4/\text{Ni}(111)$	168
Figura C.16 – Configurações PBE para o glicerol adsorvido sobre $\text{Pt}_{16}/\text{Pt}_8\text{Ni}_8/\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$	169
Figura C.17 – Configurações PBE para o glicerol adsorvido sobre $\text{Pt}_{16}/\text{Pt}_8\text{Ni}_8/\text{Pt}(111)$	170
Figura C.18 – Configurações PBE para o glicerol adsorvido sobre $\text{Pt}(111)$	171
Figura C.19 – Conformações DFT de menor energia para o metanol, etanol e glicerol em fase gasosa.	172
Figura D.1 – Permissão para reprodução de artigo fornecida pela American Chemical Society - Parte 1.	177
Figura D.2 – Permissão para reprodução de artigo fornecida pela American Chemical Society - Parte 2.	178
Figura D.3 – Termos de reuso de trabalhos publicados pela Royal Society of Chemistry - Parte 1.	179
Figura D.4 – Termos de reuso de trabalhos publicados pela Royal Society of Chemistry - Parte 2.	180

Lista de Tabelas

Tabela 3.1 – Propriedades energética, estrutural e eletrônicas de substratos Pt(111) contendo defeitos.	69
Tabela 3.2 – Parâmetros estruturais para a adsorção do glicerol sobre os substratos Pt(111) contendo defeitos.	75
Tabela 3.3 – Propriedades energética e eletrônicas para o glicerol adsorvido sobre substratos Pt(111) contendo defeitos.	76
Tabela 4.1 – Propriedades estruturais e eletrônicas dos substratos Pt ₃ Ni.	87
Tabela 4.2 – Propriedades energética e eletrônicas devido à adsorção de metanol, etanol e glicerol sobre os substratos Pt ₃ Ni.	95
Tabela 4.3 – Resultados PBE+D3 para a carga efetiva média dos átomos C, O, H, e TM (Ni ou Pt) para o metanol, etanol e glicerol adsorvidos sobre os substratos Pt ₃ Ni.	96
Tabela 4.4 – Parâmetros estruturais PBE+D3 para a adsorção de metanol, etanol e glicerol sobre os substratos Pt ₃ Ni.	98
Tabela 4.5 – Resultados PBE+D3 para mudanças no comprimento de ligação do metanol, etanol e glicerol mediante adsorção.	99
Tabela A.1 – Dimensões das caixas usadas nas simulações de dinâmica molecular.	147
Tabela B.1 – Cargas efetivas médias PBE para os átomos C, O, H, e Pt.	154
Tabela B.2 – Cargas efetivas médias PBE+D3 para os átomos C, O, H, e Pt.	154
Tabela C.1 – Resultados PBE e PBE+D3 para as mudanças no comprimento de ligação do metanol após adsorção sobre os substratos Pt ₃ Ni.	172
Tabela C.2 – Resultados PBE e PBE+D3 para as mudanças no comprimento de ligação do etanol após adsorção sobre os substratos Pt ₃ Ni - Parte 1.	173
Tabela C.3 – Resultados PBE e PBE+D3 para as mudanças no comprimento de ligação do etanol após adsorção sobre os substratos Pt ₃ Ni - Parte 2.	173
Tabela C.4 – Resultados PBE e PBE+D3 para as mudanças no comprimento de ligação do glicerol após adsorção sobre os substratos Pt ₃ Ni - Parte 1.	174
Tabela C.5 – Resultados PBE e PBE+D3 para as mudanças no comprimento de ligação do glicerol após adsorção sobre os substratos Pt ₃ Ni - Parte 2.	174

Tabela C.6 – Resultados PBE para a carga efetiva média dos átomos C, O, H, e TM (Ni ou Pt) para o metanol, etanol e glicerol adsorvidos sobre os substratos Pt ₃ Ni.	175
Tabela C.7 – Parâmetros estruturais PBE para a adsorção de metanol, etanol e glicerol sobre os substratos Pt ₃ Ni.	176
Tabela C.8 – Resultados PBE para mudanças no comprimento de ligação do metanol, etanol e glicerol mediante adsorção.	176

Lista de Abreviaturas e Siglas

AE	All Electron
APW	<i>Augmented Plane Waves</i>
CCAD	Células a Combustível a Álcool Direto
CG	<i>Conjugate Gradient</i>
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
DOS	<i>Density of States</i>
<i>etOH</i>	Etanol
fcc	<i>Face-Centered Cubic</i>
FTIR	<i>Fourier-Transform Infrared Spectroscopy</i>
GGA	<i>Generalized Gradient Approximation</i>
<i>Gly</i>	Glicerol
HF	Hartree-Fock
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
KS	Kohn-Sham
LAMMPS	<i>Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator</i>
LDA	<i>Local Density Approximation</i>
LDOS	<i>Local Density of States</i>
MD	<i>Molecular Dynamics</i>
<i>meOH</i>	Metanol
PAW	<i>Projector Augmented Wave</i>
PBE	Perdew, Burke e Ernzerhof

PP	Pseudopotencial
TM	<i>Transition-Metal</i>
TS	Tkatchenko–Scheffler
TS+SCS	Tkatchenko–Scheffler <i>with Self-Consistent Screening</i>
VASP	Vienna <i>Ab initio Simulation Package</i>
vdW	van der Waals
VWN	Vosko, Wilk e Nusair
WGS	<i>Water-Gas Shift</i>

Sumário

1	Introdução	25
1.1	A importância da física de superfície para a catálise heterogênea . .	27
1.2	Adsorção de glicerol sobre metais de transição	30
1.3	Problemas em aberto acerca da adsorção de glicerol sobre metais de transição	32
1.4	Objetivos	33
2	Abordagem teórica e detalhes computacionais	35
2.1	Problema de muitos corpos	35
2.2	A aproximação de Born-Oppenheimer	36
2.3	Teoria do funcional da densidade	38
2.3.1	Os teoremas de Hohenberg-Kohn	39
2.3.2	O método de Kohn-Sham	41
2.3.3	Funcionais de troca-correlação	44
2.3.4	Correções de van der Waals	48
2.4	Sistemas periódicos e condições de contorno	52
2.4.1	O uso de ondas planas como funções de base	53
2.5	Método dos projetores de onda aumentada - PAW	55
2.6	Dinâmica molecular	57
2.6.1	A teoria do <i>ensemble</i>	58
2.6.2	Esquema de integração das equações de movimento	59
2.6.3	Potenciais de interação	59
2.7	O potencial reativo ReaxFF	61
2.7.1	Energia de ligação e o conceito de ordem de ligação	62
2.7.2	Os termos de interações não ligadas	63
3	Propriedades de adsorção de glicerol sobre substratos de Pt com defeitos	65
3.1	Introdução	65
3.2	Propriedades dos substratos Pt(111) contendo defeitos	67
3.3	Adsorção de glicerol sobre substratos Pt(111) contendo defeitos . .	71
3.3.1	Configurações <i>Gly</i> /Pt _n /Pt(111) de menor energia	72

3.3.2	Parâmetros geométricos de equilíbrio	74
3.3.3	Energia de adsorção	75
3.3.4	Densidade de estados	77
3.3.5	Função trabalho e transferência de carga	79
3.4	Resumo	81
4	Propriedades de adsorção de alcoóis sobre substratos $\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$.	83
4.1	Introdução	83
4.2	Construção das configurações atômicas para os substratos Pt_3Ni . .	84
4.3	Substratos $\text{Ni}(111)$, $\text{Pt}(111)$ e $\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$: Propriedades de <i>bulk</i> e superfície	85
4.4	Metanol, etanol e glicerol em fase gasosa	88
4.5	Adsorção de alcoóis sobre os substratos $\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$	90
4.5.1	Configurações de menor energia	90
4.5.2	Diferença de densidade eletrônica	91
4.5.3	Mudança na função trabalho e transferência de carga	94
4.5.4	Parâmetros de equilíbrio	97
4.5.5	Energia de adsorção	100
4.6	Resumo	101
5	Efeitos de temperatura sobre o glicerol em substratos $\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$.	103
5.1	Introdução	103
5.2	Construção das configurações atômicas para os sistemas <i>Gly</i> - Pt_3Ni	104
5.3	Efeitos de temperatura nos substratos Pt_3Ni	106
5.4	Efeitos de temperatura sobre o glicerol adsorvido em substratos Pt_3Ni	109
5.4.1	Dinâmicas de uma molécula de glicerol sobre os substratos Pt_3Ni .	109
5.4.2	Dinâmicas de dezesseis moléculas de glicerol sobre os substratos Pt_3Ni	110
5.4.3	Dinâmicas de filmes de 5, 10 e 20 Å de glicerol sobre os substratos Pt_3Ni	110
5.5	Resumo	117
6	Considerações finais	119
	Referências	125
	Apêndice A Implementações e parâmetros computacionais	142
A.1	Parâmetros computacionais usados no capítulo 3	142
A.1.1	Estudo de convergência das propriedades do <i>bulk</i> de platina	142
A.1.2	O modelo de <i>slab</i>	143

A.1.3	Estudo de convergência das propriedades de superfície	144
A.1.4	Parâmetros computacionais para os cálculos de superfícies limpas e sistemas adsorvidos	145
A.2	Parâmetros computacionais usados no capítulo 4	146
A.3	Parâmetros computacionais: ReaxFF	146
A.3.1	Termostato de Nosé-Hoover	147
Apêndice B	Glicerol sobre substratos $Pt_n/Pt(111)$: Informações complementares	149
B.1	Superfícies $Pt_n/Pt(111)$ contendo defeitos	149
B.2	Configurações de maior energia para o glicerol sobre as superfícies $Pt_n/Pt(111)$	151
B.3	Cargas de Bader	154
Apêndice C	Alcoóis sobre substratos $Pt_3Ni(111)$: Informações complementares	155
C.1	Configurações de estrutura dos substratos $Pt_3Ni(111)$	155
C.2	Configurações de adsorção alcoóis sobre os substratos $Pt_3Ni(111)$.	159
C.3	Comprimentos de ligações intramoleculares	172
C.4	Propriedades eletrônicas e estruturais: Resultados PBE	175
Apêndice D	Licenças, direitos autorais e permissões	177

Capítulo 1

Introdução

O capitalismo e o livre comércio vêm proporcionando o acúmulo de riqueza na humanidade, riqueza essa, que cresce exponencialmente desde o início da revolução industrial no século XVIII e que permitiu o surgimento de sociedades prósperas e com elevado grau de qualidade de vida.¹ Contudo, o contínuo progresso e desenvolvimento da humanidade demandam quantidades enormes de energia, provenientes em boa parte do petróleo, um bem finito e não renovável. Deste modo, o esgotamento das reservas de combustíveis fósseis e a taxa crescente de emissões de gases estufa, associados ao aumento da temperatura terrestre, vêm motivando a busca por alternativas energéticas sustentáveis provenientes de fontes renováveis, tais como a biomassa, eólica, solar, etc.

Neste contexto, o Brasil vem se destacando como um polo de pesquisa em energia renovável, principalmente no tocante ao uso de biomassa como fonte de energia. Os exemplos mais proeminentes são o uso do bioetanol, proveniente da fermentação dos açúcares da cana-de-açúcar, e o desenvolvimento do primeiro processo industrial para produção de biodiesel através da transesterificação de óleos vegetais ou gordura animal, patenteado em 1980 pelo cearense Expedito Parente.^{2,3} Todavia, a indústria do biodiesel no país começou a crescer somente em meados dos anos 2000, quando o biocombustível passou a fazer parte da agenda do até então governo brasileiro, que havia retomado o paradigma nacional-desenvolvimentista brevemente abandonado durante a década de 90. Desde então, o governo passou a tomar medidas para estimular a produção de biodiesel, obrigando a adição de biodiesel no diesel mineral. Recentemente, o percentual de biodiesel adicionado ao diesel comercializado no país aumentou para 10 %, por força da Lei nº 13,033/14. Entretanto, uma das preocupações relacionadas à cadeia produtora de biodiesel é como e para onde destinar o seu principal coproduto, o glicerol ($C_3H_8O_3$), pois se estima que para cada tonelada de biodiesel produzida, são gerados como coproduto 100 kg de glicerol não refinado.^{4,5} No Brasil a questão do glicerol é de grande importância pois, segundo informações extraídas do Sistema de Movimentação de Produtos da ANP, somente para o ano de 2017 foram produzidos cerca de 4 300 000 m³ do biocombustível,⁶ o que corresponde a geração de 365 500 t de glicerol.

O problema do glicerol possui caráter econômico e ambiental. Econômico, pois o

aumento da produção de glicerol, proveniente da indústria do biodiesel, provocou uma queda substancial no seu preço, que foi de R\$ 3,00 o quilo, em 2005, para R\$ 0,60~0,70 em 2007, em regiões contendo usinas de biodiesel em operação,⁷ atualmente seu valor de mercado gira em torno de R\$ 1,60 por quilo.⁸ Embora o glicerol seja usado como matéria-prima nas indústrias alimentícia, de cosmético, fármacos e sabão,⁹ o glicerol bruto do biodiesel deve ser antes refinado por um processo de purificação que é, atualmente, economicamente inviável, levando em conta os baixos preços do poliol no mercado.¹⁰ Ao mesmo tempo, o descarte do glicerol bruto sem o devido tratamento (oneroso) traria consequências graves ao meio-ambiente devido a presença de outros agentes químicos como sais orgânicos e inorgânicos, sabão e metanol.¹¹

Alternativas para lidar com o excesso de glicerol proveniente da indústria do biodiesel já foram sugeridas, como incinerar o glicerol para geração de eletricidade¹² ou utilizá-lo na alimentação de ruminantes.¹³ Todavia, para Leoneti *et al.*,¹⁴ o uso do glicerol como reagente de partida para outros produtos químicos, área conhecida como gliceroquímica, é uma das opções mais promissoras para resolver a questão do glicerol. A possibilidade de produzir compostos químicos de valor agregado se trata de uma questão estratégica para o Brasil, porque mais de 60 % de suas exportações ainda provêm de commodities,¹⁵ enquanto uma maior diversificação de sua cadeia produtiva favorece a manutenção e ampliação do superávit em sua balança comercial.

A variedade de compostos químicos que podem ser preparados a partir do glicerol é ampla: propanodióis,¹⁶ gás de síntese,^{17,18} gás hidrogênio (H_2),¹⁹⁻²³ etc. Outra possibilidade seria o emprego do glicerol em células a combustível a álcool direto (CCAD), que constitui uma rota promissora para geração de energia elétrica devido a sua alta eficiência energética e menor emissão de gases estufa quando comparada aos motores a combustão.^{24,25} Nestes dispositivos, os alcoóis devem, idealmente, ser oxidados no ânodo das CCAD para produzir CO_2 , H^+ , e corrente elétrica, no caso da completa oxidação do glicerol, são liberados 14 elétrons/molécula de glicerol. Entretanto, sua completa oxidação permanece um desafio,^{25,26} em especial para alcoóis de maior cadeia carbônica, devido aos seguintes fatores: (i) a formação da hibridização sp^3 entre os estados s e p do C contribui para a forte energia de ligação entre as ligações C–C e C–O dos alcoóis, o que dificulta a quebra das ligações C–C sob as condições operacionais das CCAD, por exemplo, temperatura $< 100^\circ C$; e (ii) os caminhos de reação tornam-se mais complexos, levando à formação de compostos indesejáveis, além dos produtos de interesse.^{21,25-27} Note que, a maior cadeia carbônica do glicerol, e portanto maior número de ligações C–C, C–O e C–H a serem quebradas, torna sua decomposição à CO_2 mais complexa quando comparado a alcoóis menores. Neste contexto, o papel de catalisadores é essencial para diminuir o custo energético na conversão de alcoóis a produtos de maior valor agregado, pois permitem que as reações ocorram sob condições mais brandas, podendo ainda direcionar a seletividade para os produtos desejados.

1.1 A importância da física de superfície para a catálise heterogênea

Nesta seção, serão introduzidos ao leitor os conceitos básicos da catálise, abordando em específico a catálise heterogênea, em que fenômenos de superfície como a adsorção de moléculas, o principal foco do presente estudo, desempenham um papel fundamental.

A catálise é um fenômeno químico em que a adição de uma substância chamada catalisador aumenta a taxa de uma reação química. A catálise também é uma área interdisciplinar de estudo de extrema importância para a economia, pois os processos envolvidos na manufatura de importantes produtos químicos são catalisados. Pode-se mencionar, por exemplo, o uso do ferro em pó na produção de amoníaco, da platina na produção de ácido nítrico, e dos catalisadores de Ziegler-Natta para produção de polietileno.²⁸ Em sistemas bioquímicos temos as enzimas, catalisadores biológicos baseados em proteínas com centros metálicos que são fundamentais para manutenção da vida. O aumento da cinética de reação causada pelo catalisador está associado a redução da energia de ativação, energia essa que determina a barreira energética para que os reagentes ou intermediários de reação passem de um estado para outro. Por sua vez, a redução da energia de ativação está relacionada, a nível fundamental, com mudanças na densidade eletrônica das espécies químicas a medida que elas interagem com o catalisador.²⁹ Como por exemplo, quando o catalisador induz mudanças na conformação da molécula ou enfraquece alguma ligação interna, facilitando assim sua quebra.

A catálise pode ser classificada em três tipos: homogênea, heterogênea e enzimática,²⁹ com cada tipo apresentando suas vantagens e desvantagens. Por exemplo, a catálise homogênea é extremamente rápida e eficiente pois, em geral, todos os sítios catalíticos estão no limite máximo de dispersão e, por isso, disponíveis para catalisar a reação. Entretanto, por estar na mesma fase que os reagentes e produtos, a purificação dos produtos e recuperação do catalisador envolve processos onerosos com grande geração de efluentes. Exemplo disso são os catalisadores básicos NaOH, KOH e NaOCH₃ utilizados na transesterificação de óleos vegetais, e cuja separação dos produtos demanda intensas etapas de lavagem.³⁰ O segundo tipo de catálise é a heterogênea, que é preferida para aplicações industriais, devido a maior facilidade em separar os catalisadores do meio reacional, o que também lhes permite que sejam recuperados e reutilizados em outros ciclos reacionais. Todavia, catalisadores heterogêneos são sistemas extremamente complexos, cujas propriedades se alteram conforme as variáveis de síntese como, *e.g.*, temperatura, pH, tempo de nucleação/envelhecimento, precursores e etc.²⁹ Por fim, a catálise enzimática, realizada por enzimas e que possui diversos pontos positivos. Por exemplo, enzimas são catalisadores extremamente seletivos e possuem a capacidade de realizar milhares de ciclos catalíticos antes de desativar. Em contrapartida, enzimas são extremamente sensíveis a mudanças de pH e temperatura, o que pode limitar sua aplicação, tal que suas condições

restritas de operação podem tornar o processo longo e dispendioso.³¹

Dentre os catalisadores heterogêneos, os metais de transição (*transition-metal*, TM) constituem uma classe importante e isso se deve, principalmente, aos átomos ou cátions de TM apresentarem elétrons desemparelhados no orbital *d*, o que lhes confere propriedades químicas singulares como a capacidade de assumir diversos estados de oxidação, permitindo-lhes aceitar e/ou doar elétrons para formar intermediários de reação. Nos últimos anos, catalisadores baseados em Pt vêm apresentando resultados promissores para diversas reações com o glicerol,^{32–37} como por exemplo na eletro-oxidação.^{38–41} Entretanto, o envenenamento por CO sofrido pelo amplamente empregado Pt/C,^{21,38,39} que promove a desativação dos sítios catalíticos, e o elevado custo de confecção de catalisadores baseados em Pt, que são desafios conhecidos na eletro-oxidação de glicerol sobre TM, prejudicam a transferência dos catalisadores da bancada dos laboratórios de pesquisa para as indústrias. Portanto, a viabilidade econômica das células a combustível depende do desenvolvimento de catalisadores mais eficientes e baratos.

Na catálise heterogênea, onde as interações entre reagentes e catalisador ocorrem na superfície do catalisador, a atividade catalítica do sólido está intrinsecamente ligada a suas características de superfície. Por exemplo, muitas das etapas envolvidas na eletro-oxidação de alcoóis ocorrem diretamente sobre a superfície ou em regiões próximas a ela: adsorção do álcool, quebra das ligações interatômicas, transferência de carga eletrônica, reações entre espécies oxigenadas e fragmentos do álcool, e a dessorção dos produtos de reação.³⁸ Portanto, a dependência da eficiência catalítica do sólido com suas características de superfície tem motivado diversos estudos fundamentais^{21,38,39,42} que buscam compreender como as propriedades de superfície afetam a eletro-oxidação do glicerol.

Um estudo sobre oxidação de glicerol em superfícies policristalinas de Au e Pt demonstrou que os caminhos de reação podem ser controlados pela natureza do material do eletrodo, podendo conduzir a diferentes produtos químicos e intermediários, como a di-hidroxiacetona, e os ácidos tartrônico, mesoxálico, fórmico, dentre outros.³⁸ Resultados de voltametria cíclica e análises de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (*Fourier-transform infrared spectroscopy*, FTIR) demonstram que a orientação cristalográfica da superfície exerce um papel importante nos processos eletroquímicos de decomposição do glicerol.³⁹ Por exemplo, Gomes *et al.*³⁹ observaram que, em meio ácido, os eletrodos com estruturas de superfície Pt(110) e Pt(100) favorecem a dissociação de glicerol em baixos potenciais quando comparados à superfície Pt(111). Contudo, as superfícies Pt(110) e Pt(100) são mais suscetíveis ao envenenamento por CO, de modo que o eletrodo Pt(111) se mostrou comparativamente mais ativo na oxidação do glicerol em baixos potenciais.³⁹ Resultados semelhantes foram encontrados na oxidação do glicerol sobre Pt(100) contendo defeitos,²¹ onde a energia necessária para oxidar o glicerol aumentava com a densidade de defeitos superficiais, por conta do CO se ligar mais fortemente aos sítios de baixa coordenação dos defeitos. De fato, a oxidação do glicerol é tão sensível ao

arranjo atômico na superfície que mesmo mudanças sutis, como as causadas na superfície da Pt quando submetida a uma série de ciclos voltamétricos, promovem mudanças na atividade do eletrodo.⁴² Deste modo, é evidente que o controle e/ou modificação da estrutura das superfícies pode ser explorado para melhorar as propriedades catalíticas dos TM na decomposição do glicerol.

Um das possíveis abordagens para a engenharia das propriedades catalíticas é a indução de defeitos na superfície que, como mencionado no parágrafo anterior, altera a reatividade dos eletrodos para a oxidação do glicerol.²¹ O efeito dos defeitos na interação do glicerol com a superfície Pt(111) será tratado no Capítulo 3, onde os resultados demonstram que os sítios de baixa coordenação dos defeitos superficiais modificam substancialmente as propriedades de adsorção do glicerol. A formação de ligas metálicas se apresenta como outra forma de alterar as propriedades de superfície, e tem como outro ponto positivo o possível barateamento do catalisador ao, por exemplo, misturar Pt com metais de menor valor de mercado como Ni, Cu, Sn, etc. Diversos estudos experimentais corroboram com os efeitos positivos da sinergia entre TM, Ciftci *et al.*^{43,44} apontaram que a adição de Re ao catalisador de Pt melhorou a performance do material na decomposição do glicerol em fase aquosa. Ademais, diversos outros trabalhos^{45–48} têm demonstrado que formar ligas de Pt com metais como Ni, Cu, Ru, Co, Sn, e etc, pode melhorar a atividade catalítica do material para a eletro-oxidação de alcoóis através da mudança das propriedades eletrônicas da Pt e melhoramento da oxidação do CO via mecanismo bifuncional,^{49,50} em que óxidos formados no catalisador fornecem grupos hidroxilas que contribuem para a remoção oxidativa do CO, portanto, reduzindo o envenenamento de sítios ativos.⁴⁸ Em particular, sistemas Pt-Ni exibem boa atividade catalítica para a oxidação de metanol e etanol enquanto são economicamente promissores devido ao relativo baixo custo do Ni.^{46–48} Ainda assim, mesmo os catalisadores PtRu, que são o estado-da-arte, não são suficientemente competitivos,^{46,51} indicando que mais melhorias são necessárias. Como as propriedades eletrônicas das ligas são correlacionadas com sua estrutura de superfície, a indução de tensão nas superfícies das ligas surge como uma terceira estratégia válida para ajustar suas propriedades catalíticas. Em virtude disso, o Capítulo 4 da presente tese aborda o efeito de tensão nas superfícies de ligas Pt₃Ni.

Desse modo, a complexidade estrutural dos catalisadores heterogêneos, ainda que de forma desafiadora, apresenta-se como uma oportunidade para o controle de suas propriedades físico-químicas e consequente melhora de sua eficiência catalítica. Entretanto, o ajuste fino das propriedades catalíticas requer um entendimento atomístico dos processos químicos e físicos envolvidos na catálise, como a adsorção de moléculas, que podem ser compreendidos de maneira satisfatória se examinarmos detalhadamente a estrutura atômica e eletrônica na região de superfície, onde a física de superfície desempenha um papel fundamental. Assim, os métodos de estrutura eletrônica, como a Teoria do Funcional da Densidade (*Density Functional Theory*, DFT), tornam-se ferramentas complementares

aos resultados experimentais para o entendimento de fenômenos microscópicos, os quais devem ser tratados sob a ótica mecânico-quântica.

1.2 Adsorção de glicerol sobre metais de transição

O estudo da adsorção de moléculas sobre superfícies é de fundamental importância para a catálise heterogênea, pois o fenômeno da adsorção constitui, na grande maioria dos casos, a primeira etapa do processo catalítico, em que moléculas estabelecem seu primeiro contato com o catalisador. Conceitualmente, a adsorção é a adesão de moléculas (o adsorvato) de um fluido (gasoso ou líquido) a uma superfície sólida, chamada de adsorvente. Esta interação pode ser de natureza química, também chamada de quimissorção, ou de natureza física, conhecida como fisissorção. Na quimissorção, as moléculas se ligam a superfície através da formação de ligações químicas (geralmente covalentes), enquanto que na fisissorção as moléculas interagem com a superfície por forças de van der Waals, que são interações fracas mas de longo alcance. Todavia, em sistemas ordinários é comum que se tenha uma contribuição, mesmo que desbalanceada, destes dois tipos de interação. Nesta sessão, serão sumarizados alguns aspectos relacionados à interação entre o glicerol e superfícies de platina e suas ligas metálicas.

No estudo publicado por Liu *et al.*⁵² acerca da decomposição do glicerol sobre Pt(111), foi encontrado que a configuração de adsorção mais estável consiste do glicerol se ligando através do grupo hidróxi do carbono terminal diretamente sobre um dos átomos de platina. O estudo também sugeriu que a platina tornou-se mais eficiente na ativação das ligações da cadeia carbônica do glicerol a medida que o mesmo sofria desidrogenação. Através de cálculos de DFT, Coll *et al.*⁵³ relataram que o glicerol também interagiu com as superfícies de outros metais através dos oxigênios das hidroxilas, embora a conformação mais estável encontrada consista do glicerol interagindo com a superfície através de duas hidroxilas. De fato, os resultados destes^{52,53} e de outros estudos,^{21,54–57} sugerem que este comportamento do glicerol — se ligar a superfície através do grupo hidróxi — é comum a outros alcoóis como metanol^{57,58} e etanol.^{54,55}

Com o objetivo de compreender atomisticamente o efeito de superfícies com diferentes orientações cristalográficas na adsorção do glicerol, Tereshchuk *et al.*⁵⁶ estudaram a interação do poliol sobre as superfícies Pt(110), Pt(100) e Pt(111) por meio de cálculos de primeiros princípios aplicando correção de van der Waals. Segundo os autores, em sua configuração mais estável, o glicerol é adsorvido quase paralelo a superfície e interage através de apenas um oxigênio da hidroxila nos sítios *top* da platina, corroborando com resultados de Liu *et al.*⁵² Os autores também relataram que a correção de van der Waals melhorou a energia de adsorção e diminuiu a distância de equilíbrio glicerol-TM, embora seu efeito tenha sido diferenciado para cada superfície. Os cálculos mostraram que o glicerol se ligou mais fortemente a Pt(110), enquanto que a superfície Pt(111) apresentou a

menor energia de adsorção. Estes resultados concordam com os dados obtidos por Gomes *et al.*,³⁹ indicando que os sistemas Pt(110) e Pt(100) promovem a estabilização do CO ligado às superfícies, isto é, as moléculas se ligam mais fortemente nas superfícies de empacotamento mais aberto. Através da análise da função de trabalho, densidade local de estados e cargas de Bader, os autores concluíram que não há transferência de carga considerável entre o glicerol e as superfícies de Pt, e que a interação glicerol-Pt(*hkl*) é um caso claro de fisissorção.

Estudos teóricos mais recentes^{21,22,59} têm direcionado esforços para compreender a influência de defeitos na interação do glicerol com superfícies de Pt, tendo em vista que, em sistemas catalíticos reais, é comum que as partículas apresentem altas concentrações de defeitos na superfície e de diversos tipos, como por exemplo degraus, esquinas e vacâncias. Cálculos de DFT sobre a adsorção de glicerol no substrato Pt₆/Pt(100) revelaram que a energia de adsorção é maior para a configuração de menor energia na superfície com defeitos em comparação com a mesma superfície plana.²¹ Neste caso, a molécula demonstrou preferência por se ligar a sítios de mais baixa coordenação da superfície com defeitos. Quando são comparados os resultados deste estudo com os do estudo anterior,⁵⁶ nota-se que a energia de adsorção sobre as superfícies Pt(100) e Pt₆/Pt(100) foi -0,45 eV e -0,79 eV, respectivamente, e que a estrutura de menor energia do glicerol sobre Pt₆/Pt(100) foi alterada em comparação com o glicerol sobre Pt(100). Por exemplo, o comprimento de ligação C-O foi 2,32 Å e 2,21 Å, enquanto o ângulo entre a ligação C-C com o vetor normal a superfície foi 78,55° e 90,39° para, respectivamente, as superfícies plana e contendo defeitos.

Posteriormente, o grupo de Da Silva expandiu o estudo sobre o substrato Pt₆/Pt(100) ao incluir a correção de van der Waals (vdW) DFT-D3⁶⁰ na descrição do sistema.⁵⁹ Como esperado para um problema de fisissorção, a inclusão da correção de vdW promoveu um aumento da energia de adsorção, devido ao caráter atrativo das forças de dispersão. Além disso, causou pequenas mudanças na geometria do glicerol adsorvido, *e.g.*, uma diminuição no comprimento da ligação O-Pt, a cadeia carbônica se aproximou da superfície, enquanto a ligação C-C se moveu para os sítios da região de terraço.⁵⁹ Adicionalmente, resultados publicados por Baltrusaitis *et al.*⁶¹ demonstraram que propriedades geométricas e energéticas, como parâmetro de rede, energia de superfície e energia de adsorção, dependem sensivelmente da inclusão de correções de vdW, reforçando a importância destas correções para estudos de adsorção.

Para catalisadores baseados em ligas de Pt bimetálicas, foi relatado que a adição de Sn aumentou drasticamente a atividade e seletividade para a conversão de glicerol em propilenoglicol.⁶² Estudos conduzidos por Pastor-Pérez *et al.*⁶³ demonstraram que a presença de Sn no sistema PtSn suportados sobre carbono aumentou a estabilidade do catalisador frente a sinterização, permitindo seu uso sob condições reacionais mais severas para a decomposição do glicerol. A análise de espectroscopia fotoeletrônica de raios X

revelou a presença de Pt metálica e Sn metálico, além de Sn^{II} e Sn^{IV} no catalisador, embora os autores suspeitem que ligas PtSn possam ter se formado. Para ambos estudos,^{62,63} a adição de Sn na razão atômica $\text{Pt}/\text{Sn} = 0,2$ forneceu os melhores catalisadores. Ademais, a adição de Ni a catalisadores de Pt foi responsável por aumentar significativamente sua atividade para a oxidação do glicerol.⁴⁷ Segundo os autores,⁴⁷ efeitos de tensão e transferência de carga foram responsáveis por modificar as propriedades eletrônicas da Pt e, conseqüentemente, melhorar sua atividade catalítica. Nesse aspecto, o estudo de Baltrusaitis *et al.*⁶¹ mostrou que o glicerol se liga mais fortemente sobre superfícies de ligas metálicas conforme o centro da banda *d* se desloca para menores valores de energia. Como a intensidade da adsorção promove mudanças nos picos de absorção da ligação O–H, é possível monitorar *in situ* os efeitos de mudanças na banda *d* sobre a oxidação do glicerol através de análises de FTIR.⁶¹

1.3 Problemas em aberto acerca da adsorção de glicerol sobre metais de transição

Apesar dos estudos mencionados fornecerem informações mais detalhadas acerca dos fenômenos associados à adsorção do glicerol sobre platina e suas ligas, vários pontos ainda permanecem em aberto:

- I. Até o início deste projeto, os estudos teóricos envolvendo a adsorção de glicerol sobre superfícies contendo defeitos consideraram apenas defeitos de tipo ilha^{21,22,59} e vacância.²² Entretanto, como mencionado anteriormente, a variedade de defeitos possíveis de serem observados é mais ampla, de modo que o papel destes defeitos na interação do glicerol permanecia inexplorado.
- II. Embora seja notória a promissora atividade catalítica de ligas de PtNi para a oxidação de alcoóis,^{46–48} pouco se conhece sobre como efeitos de tensão poderiam alterar suas estruturas e, conseqüentemente, propriedades de superfície, tampouco seus efeitos sobre a adsorção do glicerol.
- III. Da mesma forma, não se conhece em detalhes qual a influência da cadeia carbônica nas propriedades de adsorção de alcoóis, um ponto relevante no contexto da tese, tendo em vista que metanol e etanol estão entre as impurezas contidas no glicerol bruto proveniente da transesterificação pelas rotas metílica e etílica, respectivamente. Desse modo, é necessário compreender como a cadeia carbônica influencia as propriedades de adsorção de alcoóis para se entender como a presença desses alcoóis afeta a conversão do glicerol bruto.
- IV. A maior parte dos estudos DFT sobre a interação do glicerol em TM foram conduzidos com a temperatura no zero absoluto ($T = 0\text{ K}$), logo, desconhecem-se os detalhes

sobre os efeitos de temperatura nas propriedades dinâmicas do glicerol adsorvendo em superfícies de Pt e ligas, limitando, assim, a correlação entre os resultados experimentais e dados teóricos.

1.4 Objetivos

A presente tese de doutorado, portanto, tem como objetivo principal contribuir para as questões em aberto elencadas entre nos itens I ao IV, isto é, busca-se avançar, por meio de cálculos *ab initio*, o entendimento relativo à adsorção de glicerol sobre superfícies de platina contendo defeitos e ligas de platina e níquel. Para tal, são empregados cálculos quânticos com base na teoria do funcional da densidade implementada no pacote computacional *Vienna Ab initio Simulation Package* (VASP),^{64,65} bem como dinâmica molecular reativa, para o estudo de efeitos de temperatura, utilizando o campo de força ReaxFF, como implementado no código *Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator* (LAMMPS).^{66,67}

Desta forma, o projeto de doutorado foi executado afim de completar os seguintes objetivos específicos:

- Estudo da adsorção de glicerol sobre superfícies Pt(111) contendo defeitos: Modelar superfícies de Pt(111) contendo quatro tipos de defeitos: (i) um *adatom** disperso; (ii) ilha triangular; (iii) defeito linear; e (iv) defeito tipo vacância de três átomos. Avaliar as propriedades energéticas, estruturais e eletrônicas das quatro superfícies com defeitos, mais a Pt(111) para referência. Avaliar o papel dos defeitos na superfície de Pt(111) sobre as propriedades de adsorção do glicerol considerando as correções de vdW propostas por Grimme.⁶⁰ Esse estudo, discutido no Capítulo 3, busca contribuir para o ponto elencado no item I.
- Estudo da adsorção de metanol, etanol e glicerol sobre substratos Pt₃Ni(111): Modelar cinco substratos para compreender os efeitos da formação da liga metálica e de tensão: (i) Ni(111), (ii) Pt₁₂Ni₄/Pt₁₂Ni₄/Ni(111) (tensão compressiva), (iii) Pt₁₆/Pt₈Ni₈/Pt₃Ni(111) (sem tensão), (iv) Pt₁₆/Pt₈Ni₈/Pt(111) (tensão expansiva) e (v) Pt(111). Estudar as propriedades energéticas, estruturais e eletrônicas dos cinco substratos. Investigar, considerando novamente as correções de dispersão propostas por Grimme,⁶⁰ a adsorção de metanol, etanol e glicerol sobre os substratos da liga Pt₃Ni, buscando compreender a influência da tensão e das interações Pt–Ni. Os resultados obtidos, presentes no Capítulo 4, auxiliam no esclarecimento dos pontos II e III das questões em aberto.
- Estudo qualitativo do efeito da temperatura na adsorção de glicerol sobre substratos Pt₃Ni(111): Avaliar o efeito da temperatura na adsorção de uma molécula de glicerol

* Um *adatom* é um átomo que se encontra sobre uma superfície de um cristal.

sobre os substratos $\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$. Investigar o papel de moléculas de glicerol adjacentes no fenômeno de dessorção e quebra de ligação sobre os mesmo substratos, mediante aquecimento. A discussão desse estudo está contida no Capítulo 5, e busca preencher parte da lacuna de conhecimento elencado no item IV.

Capítulo 2

Abordagem teórica e detalhes computacionais

2.1 Problema de muitos corpos

A quebra e formação de ligações químicas, bem como a fisssorção de moléculas em superfícies, são fenômenos que se relacionam intimamente com a maneira com que os elétrons interagem entre si e com o potencial gerado pelos núcleos atômicos. O entendimento destes fenômenos envolve a resolução de problemas que, devido ao grande número de partículas interagindo no sistema, são categorizados como problema de muitos corpos. Por conta da natureza microscópica dos núcleos e elétrons, o problema de muitos corpos deve ser resolvido através de uma abordagem mecânico-quântica, que envolve a resolução da equação proposta por Erwin Schrödinger.⁶⁸

Para um sistema de muitos corpos estacionário, isto é, onde as propriedades são invariantes com o tempo, contendo N elétrons e M núcleos de coordenadas $\{\mathbf{r}_i\} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ e $\{\mathbf{R}_\alpha\} = (\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M)$, respectivamente, a equação de Schrödinger é dada por

$$\hat{H}\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}) = E\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}), \quad (2.1)$$

onde $\hat{H}$ é o operador Hamiltoniano do sistema e carrega todos os termos de energia cinética e interações das partículas contidas no sistema, E é a energia total do sistema e $\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\})$ é a função de onda do sistema, função esta que deve ser bem comportada e obedecer as condições de contorno do sistema.

Em um sistema de N elétrons e M núcleos, o operador Hamiltoniano não relativístico, $\hat{H}$, pode ser particionado nos seguintes termos,

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}, \quad (2.2)$$

sendo $\hat{T}_n$ e $\hat{T}_e$ os operadores quânticos para as energias cinéticas dos núcleos e elétrons, enquanto os termos $\hat{V}_{nn}$, $\hat{V}_{ne}$ e $\hat{V}_{ee}$ são operadores de energia potencial devido às interações Coulombianas núcleo-núcleo, núcleo-elétron e elétron-elétron, respectivamente.

Os operadores de energia cinética são dados por

$$\hat{T}_n = \sum_{\alpha=1}^M -\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_{\mathbf{R}_\alpha}^2, \quad \hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_{\mathbf{r}_i}^2, \quad (2.3)$$

em que $\hbar$ é a constante de Planck reduzida, M_α e m_e as massas do α -ésimo núcleo e do elétron, respectivamente. Os operadores Laplaciano, $\nabla_{\mathbf{R}_\alpha}^2$ e $\nabla_{\mathbf{r}_i}^2$, são derivadas segundas em relação às coordenadas do α -ésimo núcleo na posição $\mathbf{R}_\alpha$ e em relação ao i -ésimo elétron na posição $\mathbf{r}_i$, respectivamente. Os termos de energia potencial são baseados em interações Coulombianas entre cargas pontuais, portanto, o operador da interação repulsiva entre os núcleos, $\hat{V}_{nn}$, é dado por

$$\hat{V}_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha=1 \\ (\alpha \neq \beta)}}^M \sum_{\beta=1}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|}, \quad (2.4)$$

onde ϵ_0 é a constante de permissividade do vácuo, Z_α e Z_β os números atômicos dos núcleos envolvidos e e a carga do elétron. $|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|$ representa a distância entre os núcleos α e β . Os termos $\hat{V}_{ne}$ e $\hat{V}_{ee}$ representam a interação atrativa núcleo-elétron e repulsiva elétron-elétron, respectivamente, sendo dados por

$$\hat{V}_{ne} = -\sum_{\alpha=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_i|}, \quad \hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i=1 \\ (i \neq j)}}^N \sum_{j=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (2.5)$$

em que $|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_i|$ é a distância entre o núcleo α e o elétron i e $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ a distância entre os elétrons i e j .

A princípio, com o Hamiltoniano definido, poder-se-ia então resolver a equação de Schrödinger e obter a função de onda Ψ do sistema. Soluções exatas da equação de Schrödinger são conhecidas para problemas simples como a partícula em uma caixa de potencial infinito, oscilador harmônico ou até mesmo para átomos hidrogenóides.⁶⁹ Entretanto, quando se trata do Hamiltoniano para um sistema de M núcleos e N elétrons uma solução exata está além das capacidades matemáticas atuais, de modo que aproximações devem ser consideradas para viabilizar a resolução do problema de muitos corpos.

2.2 A aproximação de Born-Oppenheimer

O primeiro passo para a simplificação do problema de muitos corpos consiste em adotar a aproximação de Born-Oppenheimer,⁷⁰ central para a química quântica. Essa aproximação baseia-se na ideia de que como a massa dos núcleos é muito maior que a massa dos elétrons, é natural de se esperar que os elétrons se movimentem muito mais

rápido que os núcleos, tão rápido que, para eles (os elétrons), os núcleos estariam em posições fixas no espaço. Ou seja, os elétrons se movem dentro de um potencial gerado por núcleos fixos. Agora é possível desprezar a energia cinética dos núcleos, $\hat{T}_n$, e considerar o termo de Coulomb núcleo-núcleo, $\hat{V}_{nn}$, como sendo constante. Portanto, é também possível desacoplar o movimento nuclear do movimento eletrônico e reescrever nossa função de onda $\Psi_k(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\})$, onde k representa diferentes soluções da equação de Schrödinger, como

$$\Psi_k(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}) = \psi_k(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}'_\alpha\})\chi(\{\mathbf{R}_\alpha\}), \quad (2.6)$$

onde $\{\mathbf{R}'_\alpha\}$ indica a dependência paramétrica em relação às coordenadas nucleares, isto é, para cada configuração dos núcleos teremos diferentes configurações eletrônicas com diferentes autovalores. Assim, essa função é descrita como o produto de uma função eletrônica, $\psi_k(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}'_\alpha\})$ e uma função nuclear, $\chi(\{\mathbf{R}_\alpha\})$.

Assumindo a função de onda dada na Equação (2.6) e substituindo na equação de Schrödinger (Equação 2.1), tem-se

$$\hat{H}\psi_k(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}'_\alpha\})\chi(\{\mathbf{R}_\alpha\}) = E_k\psi_k(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}'_\alpha\})\chi(\{\mathbf{R}_\alpha\}), \quad (2.7)$$

e como o movimento nuclear e eletrônico estão desacoplados, pode-se escrever o Hamiltoniano total como a soma de dois Hamiltonianos parciais, a saber, dos núcleos, $\hat{H}_n$, e dos elétrons, $\hat{H}_e$, ou seja $\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_n$. Ao aplicar esse Hamiltoniano na Equação (2.7), percebe-se que o problema de muitos corpos pode ser separado em duas equações de autovalor distintas

$$\hat{H}_e\psi_k(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}'_\alpha\}) = E_e\psi_k(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}'_\alpha\}), \quad (2.8)$$

$$\hat{H}_n\chi(\{\mathbf{R}_\alpha\}) = E_n\chi(\{\mathbf{R}_\alpha\}), \quad (2.9)$$

onde a Equação (2.8) trata puramente do problema eletrônico e seu Hamiltoniano, $\hat{H}_e$, é dado por

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e(\nabla_{\mathbf{r}_i}) + \hat{V}_{ne}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}'_\alpha\}) + \hat{V}_{ee}(\{\mathbf{r}_i\}), \quad (2.10)$$

enquanto que a Equação (2.9) se refere ao problema nuclear.

Dentro da aproximação de Born-Oppenheimer, resolve-se primeiramente o problema eletrônico, sendo possível posteriormente a resolução do problema nuclear, onde o movimento dos núcleos é tratado sob a ação de um campo médio gerado pelos elétrons. A resolução da parte nuclear fornece informações acerca dos estados vibracionais, rotacionais e translacionais do sistema, dos quais os detalhes fogem do escopo deste trabalho. Apesar da aproximação de Born-Oppenheimer ser válida para vasta maioria dos sistemas atômicos, moleculares, etc, há situações em que ela pode falhar. Por exemplo, quando duas superfícies potenciais cruzam ou mesmo se aproximam, $E_k(\{\mathbf{R}_\alpha\}) \approx E_{k'}(\{\mathbf{R}_\alpha\})$, o termo de acoplamento nuclear se torna grande o suficiente para não ser ignorado, de modo que

um conjunto de equações acopladas de movimento nuclear deve ser considerado.⁷¹

A simplificação do problema de muitos corpos mediante aplicação da aproximação de Born-Oppenheimer é substancial. Contudo, o problema eletrônico (Equações (2.8) e (2.10)) permanece complexo o suficiente para não ser resolvido exatamente, e isso se deve, principalmente, aos termos de interação elétron-elétron. Neste contexto, existem duas abordagens para tratar do problema eletrônico, a primeira baseia-se em métodos de função de onda, como por exemplo o método Hartree-Fock (HF) (1930). Aqui, a função de onda tem sua forma aproximada como um único determinante de Slater,* composto por funções monoelétrônicas chamadas de spin-orbitais, isto é, no método HF o movimento eletrônico é desacoplado. Embora tal aproximação permita uma resolução aproximada para sistemas multieletrônicos, existe um preço a ser pago que é a perda de informação acerca do movimento correlacionado entre os elétrons. Métodos pós-HF como *Configuration Interaction*,⁷² *Møller-Plesset perturbation theory*⁷³ e *Coupled Cluster*⁷⁴ têm por objetivo recuperar parte da correlação eletrônica perdida, que é essencial para descrição correta dos níveis eletrônicos. Apesar de serem métodos com grande nível de precisão, o custo computacional dos métodos pós-HF aumenta rapidamente com o número de elétrons do sistema, tornando sua aplicação restrita a sistemas com número reduzido de átomos.

A segunda abordagem consiste em descrever as propriedades do sistema através da densidade eletrônica, $n(\mathbf{r})$, reduzindo um problema de $3N$ graus de liberdade, dados pela função de onda de muitos corpos, a apenas três graus de liberdade, a saber, as coordenadas das posições x, y e z da densidade eletrônica. Deste modo, a filosofia dos métodos de densidade eletrônica baseia-se na ideia de que as propriedades de sistemas multieletrônicos podem ser obtidas sem que seja necessário conhecer a posição de todas N partículas. Devido ao seu menor custo computacional em relação aos métodos pós-HF, a teoria do funcional da densidade permite a investigação mecânico-quântica de sistemas maiores como superfícies de TM, investigadas no presente estudo. Os principais aspectos da DFT são tratados ao longo deste capítulo.

2.3 Teoria do funcional da densidade

Nesta seção, abordamos os aspectos gerais da DFT, por exemplo, o modelo de Thomas-Fermi, os teoremas de Hohenberg-Kohn, o método Kohn-Sham, funcionais de troca e correlação e, finalmente, as correções de van der Waals. Por simplicidade, as equações aqui apresentadas são construídas dentro de um formalismo sem a inclusão do spin eletrônico. O modelo de Thomas-Fermi (1926)⁷⁵ foi a primeira tentativa de expressar a energia total de um sistema em termos da densidade eletrônica. Neste modelo, assume-se que um dado sistema pode ser dividido em células de comprimento l , cujo o volume é $\delta V = l^3$, sendo

* Assumir Ψ_k como um determinante de Slater garante que o *ansatz* satisfaça o princípio de antissimetria dos elétrons.

cada célula composta por um gás de elétrons homogêneo (n é constante) e não interagente, cuja energia cinética é dada por

$$T_{TF}^{\text{cell}}[n] = \frac{3h^2}{10m_e} \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{\frac{2}{3}} l^3(n)^{\frac{5}{3}}. \quad (2.11)$$

Note que a densidade eletrônica pode diferir de célula para célula, portanto, para calcular a energia cinética total do sistema é preciso somar a contribuição de todas as células. Tomando o limite onde $\delta V \rightarrow 0$ para cada célula, a densidade eletrônica passa a ter um valor para cada ponto $\mathbf{r}$, de modo que $n = n(\mathbf{r})$, e a energia cinética do sistema é dada por

$$T_{TF}[n] = C_F \int n(\mathbf{r})^{\frac{5}{3}} d\mathbf{r}, \quad C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \approx 2.871. \quad (2.12)$$

Da expressão (2.12) em diante, adota-se o sistema de unidades atômicas, onde as quantidades físicas massa do elétron, m_e , o módulo da carga eletrônica, $|e|$, a constante $\hbar = h/2\pi$, e a permissividade do vácuo, $4\pi\epsilon_0$ são igualados a 1. A Equação (2.12), pode ser considerada a grande realização do modelo de Thomas-Fermi pois representa a primeira aproximação da energia cinética eletrônica em termos da densidade eletrônica, n .

Embora represente um grande avanço científico, o modelo de Thomas-Fermi apresentava diversas limitações, que se tornavam claras a medida que o funcional de Thomas-Fermi era aplicado para tratar sistemas não homogêneos, como átomos. Ao longo de anos, algumas melhorias na teoria de Thomas-Fermi foram implementadas, a exemplo da inclusão da energia de troca para um gás de elétrons homogêneo, feita por Dirac.⁷⁶ Apesar das melhorias, o modelo de Thomas-Fermi ainda era incapaz de tratar ligações químicas,^{77,78} mesmo a nível qualitativo, devido principalmente ao funcional de energia cinética, que é uma aproximação muito simplificada para tratar do movimento eletrônico em sistemas não homogêneos. Até então, as teorias de densidade eletrônica eram vistas como modelos simplificados demais, de não muita importância para tratar quantitativamente problemas em química quântica ou física do estado sólido.

2.3.1 Os teoremas de Hohenberg-Kohn

O cenário acerca das teorias de densidade eletrônica, entretanto, mudou em 1964 com a publicação do artigo de Hohenberg e Kohn,⁷⁹ no qual foram construídas as bases da teoria do funcional da densidade, a partir da qual se demonstrou que todas as propriedades do estado fundamental de um sistema são funcionais da densidade eletrônica. Para provar seu ponto, Hohenberg e Kohn apresentaram dois teoremas, tomando um sistema qualquer contendo N elétrons sob a influência de um potencial externo, v_{ext} . Os dois teoremas de Hohenberg-Kohn são apresentados adiante.*

* A partir desse ponto, por simplicidade e conveniência, são adotadas as unidades atômicas (ua).

Teorema 1: *O potencial externo $v_{ext}(\mathbf{r})$ é determinado, a menos de uma constante aditiva trivial, exclusivamente pela densidade eletrônica do estado fundamental, $n_0(\mathbf{r})$.*

Isto é, há uma relação unívoca entre a densidade eletrônica, $n_0(\mathbf{r})$, e o potencial externo, v_{ext} . Deste modo, dois potenciais externos que diferem entre si por mais de uma constante não podem gerar a mesma densidade eletrônica $n_0(\mathbf{r})$ para o estado fundamental. Sabendo que o número de elétrons do sistema se relaciona com a densidade eletrônica pela expressão

$$\int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N, \quad (2.13)$$

ou seja, se $n(\mathbf{r})$ determina tanto $v_{ext}(\mathbf{r})$ quanto N , logo, segue-se que $n(\mathbf{r})$ também determina a função de onda do estado fundamental Ψ e, por consequência, todas as propriedades do sistema. Deste modo, Hohenberg e Kohn demonstram que todas as propriedades são funcionais da densidade eletrônica do estado fundamental, inclusive as energias cinética dos elétrons, de interação elétron-elétron e de interação dos elétrons com o potencial externo. Portanto, a energia eletrônica total de um dado sistema sob um potencial externo é

$$\begin{aligned} E[n(\mathbf{r})] &= T_e[n(\mathbf{r})] + U_{ext}[n(\mathbf{r})] + U_{ee}[n(\mathbf{r})] \\ &= \int n(\mathbf{r})v_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F_{HK}[n(\mathbf{r})], \end{aligned} \quad (2.14)$$

em que $F_{HK}[n(\mathbf{r})] = T_e[n(\mathbf{r})] + U_{ee}[n(\mathbf{r})]$ é conhecido como funcional de Hohenberg-Kohn, a princípio universal, pois independe do sistema a ser tratado, *i.e.*, não possui dependência com relação ao potencial externo. O termo $U_{ee}[n(\mathbf{r})]$, pode ainda ser escrito como

$$U_{ee}[n(\mathbf{r})] = J[n(\mathbf{r})] + \text{termo não clássico} \quad (2.15)$$

onde $J[n(\mathbf{r})]$ é o termo de repulsão Coulombiano clássico entre duas densidades de carga. O termo não clássico, cuja forma exata é desconhecida, carrega as contribuições de maior peso para a energia de troca e correlação.

Teorema 2: *Para uma densidade tentativa $\tilde{n}(\mathbf{r})$, tal que $\tilde{n}(\mathbf{r}) \geq 0$ e $\int \tilde{n}(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N$,*

$$E_0 \leq E_v[\tilde{n}] \quad (2.16)$$

onde $E_v[\tilde{n}]$ é o funcional de energia (2.14).

O segundo teorema de Hohenberg-Kohn fornece as bases que justificam o uso do método variacional na teoria do funcional da densidade. Em outras palavras, qualquer densidade que não seja a do estado fundamental, quando aplicada ao funcional de energia (2.14), sempre retornará energias que são maiores que a energia do estado fundamental, E_0 .

Através do primeiro teorema de Hohenberg-Kohn, pode-se abordar o conceito variacional em DFT por uma perspectiva de função de onda pois, para um dado arranjo nuclear (potencial externo), existe apenas uma única densidade para o estado fundamental, que corresponde a uma única função de onda. Assim, tomando uma função de onda tentativa $\tilde{\Psi}$ e aplicando em um Hamiltoniano $\hat{H}$ do estado fundamental, determinado pelo potencial externo v_{ext} , tem-se que

$$\begin{aligned}\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle &= \int \tilde{n}(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F_{HK}[\tilde{n}(\mathbf{r})] \\ &= E_v[\tilde{n}(\mathbf{r})] \geq E_v[n_0(\mathbf{r})] = E_0,\end{aligned}\tag{2.17}$$

em que $\tilde{n}(\mathbf{r})$ representa a densidade tentativa associada a $\tilde{\Psi}$ pela relação (2.13), $n_0(\mathbf{r})$ é densidade do estado fundamental, demonstrando mais uma vez que somente $n_0(\mathbf{r})$ pode minimizar a energia eletrônica do sistema.

A princípio, o funcional de energia proposto por Hohenberg-Kohn fornece a descrição exata das propriedades do sistema. Contudo, como discutido anteriormente, a forma exata do funcional F_{HK} é desconhecida, já que os funcionais exatos de energia cinética e do termo não clássico das interações eletrônicas não são conhecidos. Portanto, em termos práticos, os teoremas apresentados só podem ser aplicados mediante a derivação de uma forma explícita, aproximada ou não, para o funcional universal F_{HK} . Felizmente, em 1965, Kohn e Sham⁸⁰ propuseram uma maneira de calcular o funcional F_{HK} através de um formalismo envolvendo um sistema de elétrons não interagentes cuja densidade é a mesma do sistema real. Este formalismo é abordado com mais detalhes na próxima seção.

2.3.2 O método de Kohn-Sham

Após a publicação dos teoremas de Hohenberg-Kohn, existiam dois obstáculos principais na DFT, a saber, a dificuldade de obter uma boa aproximação para o funcional de energia cinética, e como tornar prática a aplicação destes teoremas. Kohn e Sham⁸⁰ conseguiram, em 1965, superar estes obstáculos através de uma ideia bastante engenhosa onde os funcionais foram descritos em termos de funções de onda auxiliares que correspondem à densidade de um sistema de elétrons não interagentes que possui a mesma densidade do sistema real. Neste formalismo, conhecido como método Kohn-Sham (KS), a energia eletrônica deste sistema de elétrons não interagentes é dada por um funcional de energia, que é particionado da seguinte maneira

$$\begin{aligned}E[n(\mathbf{r})] &= T_e[n(\mathbf{r})] + V_{ext}[n(\mathbf{r})] + V_{ee}[n(\mathbf{r})] \\ &= T_s[n(\mathbf{r})] + V_{ext}[n(\mathbf{r})] + V_H[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})],\end{aligned}\tag{2.18}$$

onde T_e é a energia cinética exata dos elétrons e T_s é a energia cinética de um gás de elétrons não interagente. $V_{ext}[n(\mathbf{r})]$ é o potencial externo, $V_H[n(\mathbf{r})]$ o potencial coulombiano

clássico ou termo de Hartree e $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ o termo de troca-correlação. O termo de Hartree, $V_H[n(\mathbf{r})]$, é dado por

$$V_H[n(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (2.19)$$

então,

$$E[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r})v_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + T_s[n(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}[n(\mathbf{r})]. \quad (2.20)$$

Note que o termo de Hartree, ou $J[n(\mathbf{r})]$ da Equação 2.15, surge com o particionamento do potencial $V_{ee}[n(\mathbf{r})]$ real, que pode ser escrito como

$$V_{ee}[n(\mathbf{r})] = V_H[n(\mathbf{r})] + \text{termo não clássico}. \quad (2.21)$$

sendo $V_H[n(\mathbf{r})]$ a energia de interação clássica de uma distribuição de carga com ela mesma.

O termo de troca-correlação (*exchange-correlation*), $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$, é central para o método KS pois contém todas as contribuições de energia que não foram consideradas pelos outros termos. A saber, (i) a correção para a energia cinética dos elétrons, que é a diferença entre a energia cinética exata para um sistema de elétrons interagentes e a energia cinética para o sistema de elétrons não interagentes, $\Delta T = T_e[n(\mathbf{r})] - T_s[n(\mathbf{r})]$; (ii) a energia de correlação eletrônica devido ao movimento correlacionado dos elétrons; (iii) a energia de troca devido aos elétrons serem férmions; (iv) a correção da interação espúria denominada *auto-interação*, referente ao termo de Hartree, o qual inclui a interação do elétron com ele mesmo. No método HF, a auto-interação é cancelada exatamente com parte da energia de troca exata que é inerente ao método. Desta forma, podemos representar a energia de troca-correlação como a diferença de energia entre um gás de elétrons interagente e um não interagente, ambos com mesma densidade, de modo que

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] = T_e[n(\mathbf{r})] - T_s[n(\mathbf{r})] + V_{ee}[n(\mathbf{r})] - V_H[n(\mathbf{r})]. \quad (2.22)$$

Neste ponto, ressalta-se ao leitor que a escolha, feita por Kohn e Sham, de um sistema de referência constituído por elétrons não interagentes apresenta uma grande vantagem: a forma *exata* da função de onda é conhecida, *i.e.*, a função de onda para um sistema de elétrons não interagentes é dada por um único determinante de Slater de funções monoelétrônicas. Deste modo, a função de onda para o sistema de referência do método KS é dada por

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_1) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_1) \\ \phi_1(\mathbf{r}_2) & \phi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{r}_N) & \phi_2(\mathbf{r}_N) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix}, \quad (2.23)$$

onde $\phi_j(\mathbf{r}_j)$ são funções ortonormalizadas de um elétron, conhecidos como orbitais Kohn-Sham. A função de onda como determinante de Slater garante que a função seja antissimétrica, respeitando o princípio de exclusão de Pauli, em que elétrons não podem ocupar o mesmo estado quântico simultaneamente. Deste modo, é possível descrever a densidade do sistema de referência em termos dos orbitais de KS

$$n(\mathbf{r}) = \sum_j |\phi_j(\mathbf{r})|^2, \quad (2.24)$$

onde a relação considera a probabilidade $|\phi_j(\mathbf{r})|^2$ de encontrar a partícula do estado j em $\mathbf{r}$, e a soma é realizada sobre os estados j ocupados conforme a estatística de Fermi-Dirac, respeitando a condição $\int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$.

Portanto, a relação (2.24) permite que Kohn e Sham descrevam os funcionais da densidade em termos dos orbitais KS, o que inclui o funcional de energia cinética, da qual a expressão em termos de função de onda era conhecida desde o método de Hartree. Assim, o termo de energia cinética para um gás de elétrons não interagente, em termos dos orbitais KS, é dado por

$$T_s = \sum_j \langle \phi_j | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_j \rangle = \sum_j \int d\mathbf{r} \phi_j^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_j(\mathbf{r}). \quad (2.25)$$

Com os termos do funcional da energia (Equação (2.18)) definidos, à luz do segundo teorema de HK, pode-se obter a densidade do estado fundamental através da minimização do funcional da energia. Para isso, deve-se variar a densidade eletrônica, e portanto, a forma dos orbitais KS. Contudo, os orbitais devem permanecer ortonormalizados durante a variação (equivalente a condição de contorno (2.24)), e por isso a minimização da energia deve ser feita através do método dos multiplicadores de Lagrange,

$$L[n(\mathbf{r})] = E[n(\mathbf{r})] - \sum_i \sum_j \epsilon_{ij} \left(\int \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \delta_{ij} \right), \quad (2.26)$$

em que ϵ_{ij} é o multiplicador de Lagrange e $\delta_{ij} = \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ é um delta de Kronecker $\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{se } i = j \\ 0 & \text{se } i \neq j \end{cases}$, que corresponde ao vínculo de ortonormalidade.

Derivando a expressão da lagrangiana, $L[n(\mathbf{r})]$, em relação aos orbitais $\phi_i(\mathbf{r})$ e igualando a mesma a zero, como condição de minimização, chega-se a seguinte relação

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ef}(\mathbf{r}) \right] \phi_j(\mathbf{r}) = \epsilon_j \phi_j(\mathbf{r}), \quad (2.27)$$

em que

$$v_{ef}(\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad , \quad v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (2.28)$$

A expressão (2.27) consiste de um conjunto de N equações de autovalores-autovetores conhecidas como equações de Kohn-Sham, onde os multiplicadores de Lagrange correspondem aos autovalores ϵ_j , que por sua vez representam as energias dos respectivos orbitais KS. Note que o potencial efetivo, $v_{ef}(\mathbf{r})$, necessário para a resolução das equações, depende da densidade (relação (2.28)), que por sua vez depende dos orbitais KS (relação (2.24)). Deste modo, as equações de KS devem ser resolvidas através de um processo iterativo conhecido como campo auto-consistente (do inglês, *Self-Consistent Field*), que pode ser resumido em quatro passos:

- Primeiro, propõe-se uma densidade inicial tentativa e constrói-se o potencial efetivo da Equação (2.28);
- Substitui-se o potencial efetivo na Equação (2.27);
- Resolve-se a Equação (2.27) e obtém-se os orbitais de KS;
- A partir desses orbitais, uma nova densidade é construída.

As propriedades do sistema, *e.g.*, energia eletrônica, obtidas com a densidade tentativa e a nova densidade podem então ser comparadas dentro de um critério de convergência. Caso o critério seja atingido, o cálculo é dito convergido e as propriedades do estado fundamental são obtidas,* caso contrário, a nova densidade pode ser misturada com a densidade inicial para construir um novo $v_{ef}(\mathbf{r})$, repetindo-se o processo auto-consistente até que convergência seja atingida.

Pode-se então escrever a energia do estado fundamental em termos dos orbitais KS,

$$E[n(\mathbf{r})] = \sum_{j=1}^N \epsilon_j - \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \int v_{xc}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{xc}[n(\mathbf{r})], \quad (2.29)$$

sendo a soma dos autovalores ϵ_j dada sobre todos os N estados ocupados. Note que, assim como no método HF, a energia eletrônica não é dada pela simples soma dos autovalores ϵ_j . Vale salientar que, até este ponto, as equações de KS são exatas e fornecem a densidade exata do sistema. Entretanto, o potencial exato de troca e correlação é desconhecido e, por isso, $v_{xc}(\mathbf{r})$ deve ser aproximado.

2.3.3 Funcionais de troca-correlação

Na seção anterior, vimos que o método KS fornece um meio de calcular a energia cinética do sistema de referência utilizando um formalismo de funções monoelétrônicas

*A qualidade dos resultados está diretamente relacionada ao critério de convergência. Condições de convergência muito brandas podem não fornecer resultados confiáveis.

conhecidas como orbitais de KS. Contudo, o potencial de troca e correlação, responsável por forçar o gás de elétrons não interagente a ter densidade do sistema real, é desconhecido. A demanda por aproximações razoáveis do potencial $v_{xc}(\mathbf{r})$ fez surgir um ramo de pesquisa na DFT especialmente dedicado ao desenvolvimento de funcionais de troca e correlação, dos mais variados "sabores", desenvolvidos de maneiras distintas.⁸⁰⁻⁸⁷

Um dos primeiros funcionais de troca e correlação bem sucedidos baseia-se na aproximação da densidade local (*local density approximation, LDA*), e foi proposto por Kohn e Sham⁸⁰ no próprio artigo do método KS. A ideia desta aproximação é utilizar um gás de elétrons uniforme para descrever localmente volumes infinitesimais de um sistema interagente. A princípio, uma das vantagens iniciais da LDA é que o funcional de troca exato já era conhecido para o gás de elétrons uniforme. Deste modo, a energia de troca e correlação na LDA tem a forma

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] \approx E_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{unif}[n(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (2.30)$$

em que $\varepsilon_{xc}^{unif}[n(\mathbf{r})]$ é a energia de troca-correlação por partícula de um gás de elétrons uniforme com densidade, $n(\mathbf{r})$. De maneira análoga à Equação (2.28), tem-se que

$$v_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} = \varepsilon_{xc}^{unif}[n(\mathbf{r})] + n(\mathbf{r}) \frac{\delta \varepsilon_{xc}^{unif}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (2.31)$$

A função $\varepsilon_{xc}^{unif}[n(\mathbf{r})]$ pode ser particionada nas contribuições de troca e correlação, $\varepsilon_x^{unif}[n(\mathbf{r})]$ e $\varepsilon_c^{unif}[n(\mathbf{r})]$, respectivamente, tal que $\varepsilon_{xc}^{unif}[n(\mathbf{r})] = \varepsilon_x^{unif}[n(\mathbf{r})] + \varepsilon_c^{unif}[n(\mathbf{r})]$. Assim, pode-se utilizar o termo de troca exato para um gás de elétrons livres obtido em 1951 por Slater,⁸⁸ na tentativa de simplificar o método HF. Nesta abordagem, Slater assume uma distribuição de carga esfericamente simétrica, centrada em um elétron de referência. A densidade é constante dentro desta região esférica, definida pelo raio de Wigner-Seitz, r_s , enquanto é nula fora da esfera. Dessa forma, $\varepsilon_x^{unif}[n(\mathbf{r})]$ é dada por

$$\varepsilon_x^{unif}[n(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3n(\mathbf{r})}{\pi} \right)^{1/3} ; \quad r_s = \left(\frac{3}{4\pi n(\mathbf{r})} \right)^{1/3}. \quad (2.32)$$

Ao contrário do funcional de troca LDA, nenhuma expressão explícita é conhecida para a energia de correlação do gás de elétrons uniforme. Todavia, cálculos de Monte Carlo Quântico para o *jellium* realizados por Ceperley e Alder (1980),⁸⁹ para um vasto espectro de densidades, forneceram valores acurados de densidade de energia de correlação. Atualmente, os funcionais de correlação LDA mais populares consistem de expressões analíticas, altamente parametrizadas, que interpolam os resultados de Ceperley e Alder. Dentre estes, pode-se citar os funcionais de Vosko, Wilk e Nusair (VWN, 1980),⁹⁰ Perdew e Zunger (1981)⁸¹ e Perdew e Wang (1992).⁸²

Embora as expressões da LDA derivem de sistemas de densidade homogênea, seus

funcionais descrevem surpreendentemente bem ligações químicas de tipo covalente, iônica e metálica, e isto se deve ao cancelamento de erro sistemático, no qual a LDA subestima a energia de troca, $\varepsilon_x^{unif}[n(\mathbf{r})]$, e superestima a energia de correlação, $\varepsilon_c^{unif}[n(\mathbf{r})]$. Em geral, os funcionais LDA tendem a superestimar energias de ligação e, conseqüentemente, subestimar o comprimento de ligações, pois os sistemas moleculares são melhores descritos por apresentarem densidade mais homogênea (principalmente nas regiões de ligação). Outros inconvenientes relacionados ao LDA como a descrição inadequada de ligações de hidrogênio, e a incapacidade de incluir interações de longo alcance estão intimamente relacionadas com a concepção destes funcionais, os quais não consideram as inomogeneidades de $n(\mathbf{r})$ em sistemas reais.

Com o intuito de melhorar a descrição de sistemas reais, foi proposta uma nova classe de funcionais de troca e correlação que apresentam dependência em relação ao gradiente da densidade eletrônica, $\nabla n(\mathbf{r})$, de modo a lhes acrescentar informação acerca da inomogeneidade de $n(\mathbf{r})$ nesses sistemas. Os funcionais de gradiente generalizado (*generalized gradient approximation*, GGA) conferem um caráter de semilocalidade ao funcional de troca-correlação por descrever melhor as inomogeneidades do sistema. Os funcionais GGA's apresentam a seguinte forma

$$E_{xc}^{GGA}[n(\mathbf{r})] = \int f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (2.33)$$

e o potencial de troca-correlação é dado por

$$\hat{v}_{xc}^{GGA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{GGA}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\partial f}{\partial n(\mathbf{r})} - \nabla \cdot \left(\frac{\partial f}{\partial \nabla n(\mathbf{r})} \right), \quad (2.34)$$

sendo $f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}))$ uma função analítica parametrizada, de forma não definida, cuja escolha leva a diferentes formulações de funcionais totalmente distintos.

Existem basicamente duas filosofias para construção de funcionais de troca e correlação. A primeira, baseia-se no uso de regras gerais de mecânica quântica e condições de contorno especiais, as quais se sabe que o funcional exato obedece. Não há ajuste para qualquer propriedade molecular, e todas parametrizações são escolhidas baseadas em inferências de outros métodos teóricos, *e.g.*, Monte Carlo Quântico. Destes funcionais, ditos não empíricos, fazem parte o LDA, PBE,⁸⁵ TPSS,⁹¹ etc. Na segunda abordagem, que inclui os funcionais B88,⁹² LYP,⁹³ e B3LYP,⁸⁴ são utilizados parâmetros empíricos obtidos pela interpolação dos funcionais para um conjunto de dados experimentais. Em geral, os funcionais empíricos fornecem melhores resultados, ao menos para as propriedades e sistemas para as quais eles foram projetados. Em contrapartida, os funcionais não empíricos apresentam resultados mais consistentes para uma maior variedade de sistemas, isto é, possuem maior transferibilidade.

Neste trabalho, utilizou-se o funcional GGA proposto por Perdew, Burke e Ernzerhof

(1996),⁸⁵ conhecido como PBE, pois seu caráter geral e não empírico permite que seja aplicado na descrição de sólidos e moléculas, característica essencial para o estudo sistemático de compostos orgânicos sobre superfícies metálicas. O funcional PBE consiste de uma simplificação do PW91, proposto por Perdew e Wang (1991),⁸² que apresentava uma derivação complexa, além de conter termos altamente parametrizados que levavam a oscilações espúrias no potencial de troca e correlação para valores pequenos e grandes de $\nabla n(\mathbf{r})$. Além de possuir uma formulação muito mais simples, com termos menos parametrizados, o PBE retém as características corretas do LDA, enquanto as combina com a característica de não localidade conferida pela inclusão dos gradientes de densidade $\nabla n(\mathbf{r})$.

Assim como no LDA, o funcional de troca e correlação PBE é dividido em suas contribuições de troca e correlação, isoladamente. O funcional de troca PBE é dado por

$$E_x^{PBE}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_x^{unif}[n(\mathbf{r})] F_x^{PBE}(s) d\mathbf{r} \quad (2.35)$$

onde a função $F_x^{PBE}(s)$ é dada por

$$F_x^{PBE}(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\mu s^2}{\kappa}} \quad ; \quad s(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla n(\mathbf{r})|}{2k_F n(\mathbf{r})} \quad ; \quad \mu = \frac{\beta \pi^2}{3} \quad (2.36)$$

em que $\beta = 0,066\,725$ e $\kappa = 0,804$.⁸⁵ A expressão para $F_x^{PBE}(s)$, apesar de simples, garante que o funcional de troca recupere a resposta linear da LDA para regiões de densidade uniforme, além de satisfazer o limite de Lieb-Oxford.⁸⁵ O vetor de onda de Fermi, k_F , é dado pela relação $k_F(\mathbf{r}) = [3\pi^2 n(\mathbf{r})]^{1/3}$. O funcional de correlação PBE é dado por

$$E_c^{PBE}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r}) [\epsilon_c^{unif}[n(\mathbf{r})] + H_c^{PBE}(r_s, t)] d\mathbf{r} \quad (2.37)$$

sendo a função $H_c^{PBE}(r_s, t)$ dada por

$$H_c^{PBE}(r_s, t) = \gamma \ln \left[1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left(\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right) \right] \quad (2.38)$$

onde

$$\gamma = \frac{1 - \ln 2}{\pi^2} \quad ; \quad A(r_s) = \frac{\beta}{\gamma} \frac{1}{(e^{-\epsilon_c^{unif}/\gamma} - 1)} \quad ; \quad t(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla n(\mathbf{r})|}{2k_s n(\mathbf{r})} \quad ; \quad k_s = \sqrt{4k_F/\pi} \quad (2.39)$$

Nas equações anteriores, os termos $s(\mathbf{r})$ e $t(\mathbf{r})$ são gradientes de densidade adimensionais, μ é o coeficiente de gradiente efetivo para o funcional de troca, e k_s é o número de onda de Thomas-Fermi. O termo H_c carrega a dependência do gradiente da densidade e foi estabelecido segundo diferentes regimes de densidade e para condições de alta e baixa variação da densidade.

Os funcionais do tipo GGA fornecem uma expressiva melhora nos resultados quando comparados ao LDA. Por exemplo, diminuem corretamente as energias de dissociação, corrigem a subestimação dos comprimentos de ligação, reduzem erros associados às barreiras reacionais, etc. Infelizmente, algumas falhas do LDA permanecem nos funcionais GGA, como por exemplo a subestimação de *gaps* fundamentais devido ao erro de auto-interação, além de não incluírem interações de caráter não local.

2.3.4 Correções de van der Waals

As forças de van der Waals (vdW) constituem um grupo de interações intermoleculares, consideradas relativamente fracas quando comparadas às interações intramoleculares, como a ligação covalente, mas que desempenham papel fundamental em sistemas de áreas diversas como biologia estrutural, física da matéria condensada, nanotecnologia, ciências de superfície, etc.^{94–99} Por exemplo, estas interações de caráter predominantemente atrativo* definem muitas das propriedades físico-químicas em compostos orgânicos e sólidos moleculares. As interações de vdW resultam da contribuição de três forças principais: (i) interações entre dipolos permanentes (força de Keesom), predominante entre moléculas polares como o clorofórmio (CHCl_3); (ii) interações entre um dipolo permanente e um dipolo induzido (força de Debye), responsável pela solubilidade do iodo (I_2) em água; e as interações entre dipolos instantâneos, também conhecidas como forças de dispersão de London, que são as forças intermoleculares dominantes na interação entre alcanos pesados.

As forças de Keesom e Debye têm origem estritamente clássica e podem ser descritas dentro de uma abordagem Coulombiana, através de interações entre cargas que são consideradas/incluídas em funcionais de troca-correlação. Contudo, o tratamento das forças de London é uma questão delicada, pois a formação de dipolos instantâneos é um fenômeno quântico, decorrente de flutuações randômicas da densidade eletrônica, causadas pelo movimento correlacionado dos elétrons.

Através de um método de teoria da perturbação expandindo $\frac{1}{R}$ em séries de Taylor, sendo R a distância entre dois monômeros, London calculou a contribuição da dispersão para atração entre gases nobres.¹⁰⁰ Deste modo, para um par de átomos A e B , a energia de dispersão, E_{AB}^{disp} , é dada aproximadamente por

$$E_{AB}^{\text{disp}} \approx -\frac{3}{2} \frac{I_A I_B}{I_A + I_B} \frac{\alpha_A \alpha_B}{R^6}, \quad (2.40)$$

onde α_A e α_B e as quantidades I_A e I_B representam as polarizabilidades e os primeiros potenciais de ionização para os átomos A e B , respectivamente. A polarizabilidade é uma propriedade chave para as forças de London, pois representa a habilidade do sistema de

* As forças de van der Waals podem se tornar repulsivas caso dois ou mais dipolos permanentes interajam desfavoravelmente, o que dependerá de fatores como as cargas presentes, a orientação e a distância entre os dipolos.

formar dipolos, μ , instantâneos mediante a presença de um campo elétrico, E_{elec} , em que as três quantidades se relacionam por $\mu = \alpha \cdot E_{elec}$. A polarizabilidade pode ser expressa em $\text{\AA}^3$, isto é, em unidade de volume, e tende a aumentar conforme o volume ocupado pelos elétrons aumenta, *e.g.*, átomos maiores como o bromo e iodo são mais facilmente polarizáveis que átomos como flúor e oxigênio. Ou seja, a polarizabilidade de um átomo será dada pelo balanço de três fatores: a carga do núcleo, sua estrutura eletrônica e o efeito de blindagem entre os elétrons.

A descrição apropriada das forças de dispersão representa um desafio já conhecido para os funcionais de troca-correlação de tipo local e semilocal, que não consideram as flutuações instantâneas da densidade eletrônica, e nem seu comportamento assintótico devido a sua dependência com R^{-6} (Equação (2.40)). Dentro da DFT existem duas maneiras de se incluir as forças de London. A primeira baseia-se no uso de funcionais que incluam correlação não local, como os desenvolvidos por Langreth e Lundqvist,⁹⁵ e Vydrov e Van Voorhis,^{101,102} tendo como principal desvantagem o alto custo computacional acrescido pela contabilização dos termos não locais. A segunda abordagem consiste em aplicar correções de van der Waals* aos funcionais LDA ou GGA, cuja principal vantagem é incluir termos de dispersão a um custo computacional modesto.

Uma das primeiras correções propostas para incluir as forças de vdW em DFT baseia-se em termos ajustados parametricamente por meio de interpolações com resultados experimentais. Neste método de correção, conhecido como DFT-D, as interações entre pares atômicos são incluídas através de potenciais de tipo $C_6 R^{-6}$, e a energia de dispersão resultante é somada à energia DFT padrão, ou seja, as correções não afetam diretamente a densidade eletrônica dos sistemas. Portanto, a energia total corrigida, $E_{\text{DFT-D}}$, é dada pela soma da energia de Kohn-Sham, E_{KS} e a correção da energia de dispersão, E_{disp} ,

$$E_{\text{DFT-D}} = E_{\text{KS}} + E_{\text{disp}}, \quad (2.41)$$

onde a energia de dispersão é calculada através da expressão

$$E_{\text{disp}} = -s_6 \sum_{i=1}^{N_{\text{at}}-1} \sum_{j=i+1}^{N_{\text{at}}} \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{\text{dmp}}(R_{ij}), \quad (2.42)$$

em que s_6 é um fator de escala global, que depende do funcional de troca-correlação utilizado, a soma é dada sobre todos os pares de átomos ij , e C_6^{ij} é o coeficiente de dispersão para o par atômico ij , dado por uma média geométrica, $C_6^{ij} = \sqrt{C_6^i C_6^j}$. Os coeficientes C_6 foram obtidos por Grimme¹⁰³ usando resultados de DFT-PBE0 para potenciais de ionização e polarizabilidades estáticas, segundo a relação $C_6^a = 0.05 N I_p^a \alpha^a$, onde $N = 2, 10, 18, 36$ e 54 corresponde aos átomos das linhas 1–5 da tabela periódica.

* Como a força de London é a única interação de vdW não presente nos funcionais de troca local e semilocal, em DFT, o termo "forças de vdW" é usado como sinônimo de forças de dispersão.

R_{ij} é, obviamente, a distância interatômica, e $f_{dmp}(R_{ij})$ é uma função de amortecimento, empregada para evitar situações de singularidade para pequenos valores de R_{ij} .

A função de amortecimento, $f_{dmp}(R_{ij})$, têm forma semelhante a distribuição de Fermi e é dada por

$$f_{dmp}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + e^{-d\left(\frac{R_{ij}}{R_r} - 1\right)}}, \quad (2.43)$$

onde R_r é a soma dos raios de vdW atômicos e d controla a distância de amortecimento. Note que função procura mimetizar a repulsão de Pauli devido à sobreposição exagerada das nuvens eletrônicas nos pares, isto é, o valor do denominador cresce (e $f_{dmp}(R_{ij})$ diminui) a medida em que a distância interatômica de ij se torna menor que a soma de seus raios de vdW. A metodologia descrita acima representa uma evolução da correção DFT-D, denominada DFT-D2, e foi proposta por Grimme em 2006.¹⁰⁴ Entretanto, esta versão apresenta alguns inconvenientes como o elevado empiricismo em sua construção, prejudicando a transferibilidade do método.

Com o intuito reduzir o empiricismo, melhorar a acurácia e aumentar o alcance de aplicabilidade, Grimme desenvolveu em (2010) a correção DFT-D3.⁶⁰ Na nova versão proposta, a energia total segue a estrutura do seu antecessor DFT-D2 ($E_{\text{DFT-D3}} = E_{\text{KS}} + E_{\text{disp}}$). Um dos diferenciais está no particionamento da energia de dispersão, que agora tem contribuição da interação entre dois corpos, $E^{(2)}$, e três corpos, $E^{(3)}$. Desse modo, a energia de dispersão é $E_{\text{disp}} = E^{(2)} + E^{(3)}$, onde os termos integrantes são

$$E^{(2)} = \sum_{AB} \sum_{n=6,8,10,\dots} s_n \frac{C_n^{AB}}{r_{AB}^n} f_{d,n}(r_{AB}), \quad (2.44)$$

e

$$E^{(3)} = \sum_{ABC} f_{d,(3)}(\bar{r}_{ABC}) E^{ABC}, \quad (2.45)$$

em que s_n é um fator de escala global dependente do funcional de troca-correlação utilizado (*e.g.*, $s_6 = 1.00$ e $s_8 = 0.72$ para o PBE), C_n^{AB} é o n -ésimo coeficiente de dispersão médio para o par atômico AB e r_{AB}^n é a distância interatômica entre os pares A e B . $f_{d,n}(r_{AB})$ e $f_{d,(3)}(\bar{r}_{ABC})$ são funções de amortecimento para os termos de dois e três corpos, respectivamente, sendo $\bar{r}_{ABC}$ a média geométrica dos átomos A, B e C ; e E^{ABC} , derivado da teoria da perturbação para três átomos, é dado por

$$E^{ABC} = \frac{C_9^{ABC}(3\cos(\theta_a)\cos(\theta_b)\cos(\theta_c) + 1)}{(r_{AB}r_{BC}r_{CA})^3}, \quad (2.46)$$

onde θ_a, θ_b e θ_c são os ângulos de um triângulo formado pelos átomos A, B e C , e r_{AB}, r_{BC} e r_{CA} são as distâncias interatômicas entre os átomos A e B, B e C, C e A , respectivamente. Os coeficientes C_9^{ABC} são constantes de dipolo triplo aproximadas por uma média geométrica, $C_9^{ABC} \approx -\sqrt{C_6^{AB}C_6^{AC}C_6^{BC}}$.

Na interação entre dois-corpos (Equação 2.44), Grimme et al.⁶⁰ observou que os termos da somatória para $n > 8$ tornavam o cálculo de alguma maneira instável, e para evitar este comportamento a série foi truncada em $n = 8$. Também foi sugerido o desligamento do termo de 3-corpos, pois não contribuiu significativamente para a energia, embora aumente o custo computacional, e em alguns casos deteriore levemente os resultados. Os coeficientes C_6 são calculados através da fórmula de Casimir-Polder, que considera polarizabilidade de dipolo média em uma frequência imaginária ω ,

$$C_6^{AB} = \frac{3}{\pi} \int_0^\infty \alpha^A(i\omega) \alpha^B(i\omega) d\omega, \quad (2.47)$$

Embora não possua necessariamente um sentido físico, a polarizabilidade $\alpha(i\omega)$ é matematicamente mais bem comportada que seus análogos em frequências reais. Os termos de maior ordem são computados recursivamente a partir de C_6^{AB} .

No método DFT-D3, a função de amortecimento não segue mais a forma da distribuição de Fermi, e é dada por

$$f_{d,n}(r_{AB}) = \frac{1}{1 + 6(R_{AB}/(s_{r,n}R_0^{AB}))^{-\alpha_n}}, \quad (2.48)$$

sendo $s_{r,n}$ um fator de escala dependente da ordem ($n = 6, 8, 10, \dots$) e do raio de corte R_0^{AB} para o par atômico AB , e é o parâmetro mais importante a ser ajustado para cada funcional. α_n é o parâmetro de tendência ou decaimento (do inglês, *steepness*), que foi ajustado "à mão" pelos autores, para que a correção da dispersão seja $< 1\%$ do módulo da máxima energia dispersiva para distâncias típicas de ligações covalentes.⁶⁰

É importante salientar que o DFT-D3 traz importantes melhorias com relação ao seu antecessor, o DFT-D2. Por exemplo: os parâmetros mais importantes agora são obtidos a partir de primeiros princípios; apresenta comportamento assintótico correto; pode ser aplicado para os elementos químicos do H até o Pu; e os coeficientes de dispersão passam a depender da geometria dos átomos do sistema, não mais dependendo de informações sobre conectividade. Recentemente, o grupo de Da Silva reportou um estudo sobre a performance das correções D2, D3, D3(BJ), Tkatchenko–Scheffler (TS)¹⁰⁵ e Tkatchenko–Scheffler with self-consistent screening (TS+SCS),¹⁰⁶ para adsorção de álcool e água sobre superfícies de TM,¹⁰⁷ onde eles demonstram que as correções D3 e TS+SCS fornecem as melhores descrições para os sistemas estudados, ambas apresentando tendências similares, com pequenas diferenças nas magnitudes das propriedades de adsorção. Pelo fato de ser menos computacionalmente custoso quando comparado a outras correções disponíveis no VASP,¹⁰⁷ durante esta tese, adotou-se o método DFT-D3 para descrição dos sistemas adsorvidos.

2.4 Sistemas periódicos e condições de contorno

Durante a resolução das equações de KS, os orbitais ϕ_j são expandidos em termos de um grupo de funções matemáticas de uma partícula conhecidas como funções de base. A escolha das funções de base não é aleatória, de modo que estas funções devem ser bem comportadas e obedecer as condições de contorno do sistema estudado. Para entender a escolha das funções utilizadas na expansão dos orbitais KS, é necessário compreender as características dos sistemas aqui estudados, por exemplo, sólidos e superfícies, que possuem periodicidade.

Sistemas periódicos ou cristalinos constituem uma classe de materiais de grande importância tecnológica, que vão desde os semicondutores empregados nas placas da NVIDIA até os catalisadores metálicos de Pt utilizados na hidrogenação de óleos vegetais à margarina. Um cristal ideal é um sistema composto por um arranjo de pontos que se repete infinitamente no espaço de maneira periódica, conhecido como rede cristalina, que se associa a um grupo de átomos conhecido como base. A rede cristalina em três dimensões pode ser descrita através de três vetores $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ e $\mathbf{a}_3$, tal que o ambiente atômico do cristal no ponto $\mathbf{r}$ pareça exatamente o mesmo no ponto $\mathbf{r}'$ transladado por um múltiplo dos $\mathbf{a}$'s:

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + u_1\mathbf{a}_1 + u_2\mathbf{a}_2 + u_3\mathbf{a}_3, \quad (2.49)$$

onde u_1 , u_2 e u_3 são inteiros arbitrários e $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ e $\mathbf{a}_3$ são os vetores de translação da rede, tal que o vetor de translação de rede é definido como $\mathbf{T} = u_1\mathbf{a}_1 + u_2\mathbf{a}_2 + u_3\mathbf{a}_3$. O paralelepípedo definido pelos vetores primitivos $\mathbf{a}_j$ fornece a célula de volume mínimo conhecida como célula primitiva.

Naturalmente, o potencial efetivo em sistemas periódicos deve satisfazer a mesma periodicidade da rede cristalina. Portanto, especialmente nestas condições, pode-se aplicar o teorema de Bloch ao formalismo KS, considerando que as funções de onda são ondas de Bloch, que são escritas como $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$. Aqui, $\mathbf{k}$ são vetores associados ao momento do cristal e $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ tem a mesma periodicidade da estrutura atômica do sistema, de modo que $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{T})$.¹⁰⁸

Devido à característica periódica desses sistemas, é possível aplicar a análise de Fourier para expandir qualquer função relacionada à estrutura cristalina, e que possua a periodicidade do cristal, em séries de Fourier. Portanto, para uma função em três dimensões e periódica, deve-se encontrar um conjunto de vetores $\mathbf{G}$ tal que

$$f(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega_0}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.50)$$

onde Ω_0 é o volume da célula e $\mathbf{G}$ um vetor de onda no espaço de Fourier, também chamado de espaço recíproco. Nesta expressão, os pontos do espaço recíproco devem ser

consistentes com a periodicidade do cristal. Consequentemente, $f(\mathbf{r})$ é invariante sob todas as translações do cristal, *i.e.*, qualquer propriedade física do cristal que tenha a periodicidade da rede é invariante sob $\mathbf{T}$.

Para encontrar o conjunto de vetores $\mathbf{G}$ permitidos, tal que $\mathbf{G} = v_1\mathbf{b}_1 + v_2\mathbf{b}_2 + v_3\mathbf{b}_3$, constrói-se os vetores $\mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_2$ e $\mathbf{b}_3$ do espaço recíproco pelas relações

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}; \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}; \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_3 \cdot \mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}; \quad (2.51)$$

onde $\mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_2$ e $\mathbf{b}_3$ são os vetores primitivos do espaço recíproco, e v_1 , v_2 e v_3 são inteiros. Cada vetor dado pela relação (2.51) é ortogonal a dois vetores primitivos da rede cristalina, e obedece a seguinte relação:

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi\delta_{ij}, \quad (2.52)$$

em que $\delta_{ij} = 1$ se $i = j$ e $\delta_{ij} = 0$ se $i \neq j$. Os vetores $\mathbf{k}$ associados ao momento do cristal também pertencem ao espaço recíproco. De maneira análoga ao espaço real, pode-se definir uma célula primitiva mínima para o espaço de Fourier por meio da construção de Wigner-Seitz, que é conhecida como a *primeira zona de Brillouin*.

2.4.1 O uso de ondas planas como funções de base

Diante das características dos sistemas periódicos, foi demonstrado que os orbitais KS devem apresentar a mesma periodicidade da rede cristalina através da dependência em $u(\mathbf{r})$, conforme o segundo teorema de Bloch.¹⁰⁸ Pode-se então utilizar a análise de Fourier para expandir estas funções periódicas, $u_i(\mathbf{r}, \mathbf{k})$, em ondas planas conforme a relação

$$u_i(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} c_i(\mathbf{G}, \mathbf{k}) e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}, \quad (2.53)$$

onde a soma é dada sobre todos os vetores $\mathbf{G}$ da rede recíproca. Deste modo, os orbitais KS serão

$$\phi_i(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} c_i(\mathbf{G}, \mathbf{k}) e^{i(\mathbf{G} + \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}}, \quad (2.54)$$

em que os coeficientes $c_i(\mathbf{G}, \mathbf{k})$ dependem de ambos vetores da rede recíproca e de momento e Ω é o volume da célula unitária. Portanto, as ondas planas surgem naturalmente como um conjunto completo e ortonormal de funções de base para sistemas periódicos.

Dentro do formalismo das ondas de Bloch, o problema de autovalores da equação de KS consiste em determinar o conjunto de coeficientes $c_i(\mathbf{G}, \mathbf{k})$, que minimize a energia total do sistema. Além disso, as soluções do problema eletrônico podem ser completamente caracterizadas pelo seu comportamento em uma única zona de Brillouin. Em outras palavras, o Hamiltoniano se torna um problema de autovalor restrito apenas à primeira zona de Brillouin, de modo que há um conjunto infinito de soluções ψ_i com autovalores

discretamente espaçados formando bandas. Estas bandas são formadas pela sobreposição das funções de onda de cada átomo presente no sólido, sendo separadas por intervalos de valores proibidos conhecidos como *gaps*. Sob estas condições, os níveis de energia das bandas variam continuamente com $\mathbf{k}$, sendo possível expressar os autovalores de energia como $\varepsilon_n(\mathbf{k})$.¹⁰⁹

As propriedades físicas do sistema periódico, *e.g.*, densidade eletrônica, densidade de estados, energia total, etc, são obtidas através da soma sobre todos os orbitais KS ocupados, o que implica na integração destes estados sobre a primeira zona de Brillouin. Considerando que funções de onda em pontos $\mathbf{k}$ próximos serão quase idênticas, pode-se aproximar a integração sobre a primeira zona de Brillouin por uma soma ponderada sobre um conjunto finito de pontos $\mathbf{k}$, tal que $\int_{BZ} d\mathbf{k} \rightarrow \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}}$. O $\omega_{\mathbf{k}}$ é o peso dos pontos de integração, cuja soma deve ser 1. Em termos práticos, o número de pontos $\mathbf{k}$ passa a ser um novo parâmetro computacional, que determina a qualidade da amostragem de pontos no espaço recíproco, tendo, conseqüentemente, um peso na precisão dos resultados computacionais. Vários métodos de amostragem podem ser encontrados na literatura.^{110–113}

A princípio, devido a infinidade de vetores $\mathbf{G}$, os orbitais KS seriam expandidos em termos de infinitas ondas planas, levando à determinação de infinitos coeficientes para cada orbital, o que seria computacionalmente impraticável. Entretanto, o potencial efetivo, $v_{ef}(\mathbf{G})$, do formalismo KS converge rapidamente com o aumento do módulo dos vetores $\mathbf{G}$ pois os coeficientes associados aos vetores $\mathbf{G}$ de menor magnitude têm mais importância. Portanto, pode-se truncar o número de ondas planas da expansão, de modo que, para cada ponto $\mathbf{k}$, apenas vetores de onda com uma energia cinética menor que uma dada energia de corte (E_c) são considerados. A relação entre a energia de corte e os vetores $\mathbf{G}$ é dada por

$$E_c \geq \frac{1}{2}|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2. \quad (2.55)$$

Note que, neste ponto, a truncagem da base introduz um erro aos cálculos que está associado a incompletude da base. Naturalmente, como o tamanho da base é determinada pela energia de corte, espera-se que esse erro diminua rapidamente conforme a energia de corte aumenta.

Embora as ondas planas sejam funções de forma matemática simples, cujas integrais podem ser resolvidas analiticamente sem grande esforço, elas são ineficientes para descrever funções que oscilam rapidamente, como as funções de onda dos estados mais internos dos átomos, conhecidos como estados de caroço. Apesar de possível, a descrição adequada destes estados exigiria um número extremamente alto de energia de corte, tornando o cálculo computacionalmente proibitivo. A seguir serão apresentadas algumas estratégias computacionais que propõem viabilizar o uso de ondas planas no tratamento de sistemas periódicos, dentro do formalismo de KS.

2.5 Método dos projetores de onda aumentada - PAW

As funções de onda possuem diferentes características conforme a posição dos estados nas diferentes regiões do espaço. Como já mencionado, a energia cinética dos elétrons aumenta significativamente nas regiões mais próximas ao núcleo de modo que suas funções de onda apresentam rápidas oscilações. Por outro lado, na região das ligações químicas, as funções de onda se tornam mais suaves e, portanto, podem ser descritas com alta eficiência por ondas planas. Baseando-se nestas observações, Hans Hellmann propôs em 1934 a aproximação de pseudopotencial (PP),¹¹⁴ na qual os elétrons do caroço são tratados através de um potencial efetivo, onde apenas os elétrons de valência são incluídos no cálculo auto-consistente das equações de KS. A inclusão ou remoção de elétrons da região de valência é realizada através da manipulação de um parâmetro conhecido como raio de corte, r_c . Infelizmente, o ganho de performance do método PP vem ao custo de que toda informação acerca da estrutura nodal da parte radial das funções de onda na região de caroço é perdida.

O método de ondas planas aumentadas (*augmented plane waves*, APW) é outra abordagem, proposta em 1937,¹¹⁵ que consiste em separar e tratar distintamente as regiões próximas aos núcleos (região atômica) e as regiões de ligação química (região intersticial). No método APW, a região atômica é constituída por esferas centradas nos átomos, conhecidas como esferas de aumento, que são descritas por um conjunto de ondas parciais formadas pelo produto de funções atômicas e harmônicos esféricos. Fora das esferas de aumento, na região intersticial, são utilizadas funções de base chamadas de funções envelope, que são apropriadas para descrever a região de ligação entre os átomos, *e.g.*, ondas planas. Assim, as soluções parciais de cada região são combinadas na região de interface atômica–intersticial, isto é, as regiões nos contornos das esferas.

Com o intuito de descrever satisfatoriamente o comportamento das funções de onda em ambas regiões próxima e afastada dos núcleos, Blöchl desenvolveu, em 1994, o método dos projetores de onda aumenta (*projector augmented wave*, PAW),¹¹⁶ que combina as melhores características dos métodos PP e APW. No método PAW, funções de onda auxiliares suaves são capazes de descrever a estrutura nodal correta e a região de valência da função de onda verdadeira de todos os elétrons, ou seja, o método PAW é uma abordagem *all electron* (AE).

Assim como no método APW, as regiões do espaço são divididas em esferas centradas nos átomos e regiões intersticiais. No método PAW, a função de onda, $|\psi_n\rangle$, é dada por uma transformação linear $\hat{\tau}$ aplicada a uma pseudofunção de onda, $|\tilde{\psi}_n\rangle$, tal que*

$$|\psi_n\rangle = |\tilde{\psi}_n\rangle + \sum_a \sum_i (|\phi_i^a\rangle - |\tilde{\phi}_i^a\rangle) \langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\psi}_n \rangle \quad (2.56)$$

* As equações do método PAW estão escritas em notação bra-ket.

onde as três quantidades que determinam a transformação são: (i) as ondas parciais AE ($|\phi_i^a\rangle$) que são soluções da equação radial de Schrödinger para átomos isolados, ortogonais aos estados de caroço; (ii) uma pseudo onda parcial ($|\tilde{\phi}_i^a\rangle$), que coincide com a função de onda parcial AE correspondente fora da região de aumento para cada onda parcial AE; (iii) uma função projetora ($\langle\tilde{p}_i^a|$) para cada pseudo onda parcial localizada dentro da região de aumento e que obedece a relação

$$\langle\tilde{p}_i^a|\tilde{\phi}_j^a\rangle = \delta_{i,j}, \quad |\mathbf{r} - \mathbf{R}^a| < r_c^a \quad (2.57)$$

sendo a um índice atômico, já que os projetores podem diferir de átomo para átomo, e $|\mathbf{r} - \mathbf{R}^a| < r_c^a$ indica a região de aumento para qual o operador $\hat{\tau}^a$ atua. Em outras palavras, a transformação linear só modifica a função de onda para regiões próximas ao núcleo, dentro de um elemento de volume definido por um raio de corte, r_c^a . Assim, o operador de transformação pode ser escrito como

$$\hat{\tau} = 1 + \sum_i (|\phi_i^a\rangle - |\tilde{\phi}_i^a\rangle)\langle\tilde{p}_i^a|. \quad (2.58)$$

Em geral, o método PAW é implementado dentro da aproximação *frozen core*, na qual os estados de caroço ocupam naturalmente as regiões dentro das esferas de aumento, de modo que estes não são afetados pelas mudanças do ambiente, sendo considerados "congelados". De maneira análoga, os estados de caroço são dados por

$$|\psi_i^c\rangle = |\tilde{\psi}_i^c\rangle + |\phi_i^c\rangle - |\tilde{\phi}_i^c\rangle \quad (2.59)$$

onde i representa os diferentes estados do caroço. A ortogonalização dos estados de valência em relação aos de caroço assegura que as energias dos estados de valência estejam no intervalo de energia correto. O relativo sucesso desta aproximação se deve ao fato de que os orbitais atômicos mais internos sofrem pouca influência do ambiente químico durante a formação das ligações químicas que compõem o sistema. Portanto, espera-se que alterações nos orbitais de caroço tenham menos peso na determinação das propriedades químicas, de modo que os esforços computacionais podem ser concentrados na melhor descrição da região intersticial.

Os cálculos de estrutura eletrônica dentro da abordagem DFT-PBE+D3, para o estudo *ab initio* da adsorção de alcoóis sobre TM, foram resolvidos utilizando o VASP (<https://www.vasp.at/>),^{64,65} que é um código que realiza cálculos *all-electron* usando ondas planas como funções de base e descreve as interações elétron-caroço através do método PAW. O código VASP foi escolhido por ser um dos programas computacionais mais eficientes para cálculos de DFT em sistemas periódicos, além disso, é um dos códigos em uso corrente no grupo de Teoria Quântica de Nanomateriais, que possui experiência consolidada no uso do código. Através dessa abordagem, é possível se obter uma série de

propriedades, como energias de adsorção, cálculos de função trabalho, as densidades de estados dos substratos, etc. Detalhes adicionais acerca dos parâmetros computacionais utilizados nos estudos que compreendem os capítulos 3, 4, *e.g.*, energia de corte e a rede para integração da zona de Brillouin, bem como o método para construção das superfícies, estão descritos no Apêndice A.

2.6 Dinâmica molecular

Embora a DFT permita que geometrias, energias e propriedades eletrônicas de pequenas moléculas e sólidos de centenas de átomos sejam determinadas com bastante precisão, seu emprego no estudo de propriedades dinâmicas de moléculas e sólidos maiores, *e.g.*, proteínas e superfícies contendo milhares de átomos, permanece restrito devido ao elevado custo computacional associado a estes sistemas. Desta forma, o uso de dinâmica molecular se apresenta como uma alternativa muito menos computacionalmente custosa para calcular a evolução do sistema no tempo.

Introduzida em 1959 por Alder e Wainwright,¹¹⁷ a dinâmica molecular (*molecular dynamics*, MD) é um método computacional utilizado para investigar o movimento de átomos e moléculas, bem como calcular suas propriedades termodinâmicas. Nessa abordagem, assume-se que as equações clássicas de movimento propostas por Newton se mantêm a nível molecular, o que reduz o problema de muitos corpos à resolução numérica das equações de Newton para um sistema de partículas que interagem entre si através potenciais interatômicos que aproximam o efeito dos elétrons. Deste modo, dados valores iniciais de posição e velocidade de N partículas contidas em uma caixa cúbica de volume V , a MD consiste, basicamente, na resolução das seguintes equações de movimento:

$$F_i = m_i \frac{dv_i}{dt} \quad (2.60)$$

e

$$v_i = \frac{dr_i}{dt}, \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (2.61)$$

onde t é o tempo e F_i é a força que atua sobre a i -ésima partícula de massa m_i , posição r_i e velocidade v_i . Assumindo que não haja qualquer força externa atuando neste sistema, sua energia será conservada, logo, a força que age em cada partícula é conservativa, isto é, F_i dependerá apenas da posição da partícula i e poderá ser obtida tomando o gradiente do funcional da energia potencial do sistema,

$$F_i = -\nabla_i U(r_1(t), r_2(t), \dots, r_N(t)) \quad , i = 1, 2, 3, \dots, N. \quad (2.62)$$

A princípio, o potencial $U(r_1(t), r_2(t), \dots, r_N(t))$ é composto por uma soma de diversos termos que contabilizam interações de pares e potenciais de três-, quatro-, cinco-corpos e

assim por diante, mas, na prática, essa soma é truncada para apenas alguns termos, na medida que as aproximações sejam precisas.

Através do uso das equações 2.60 e 2.61 é possível obter informações sobre a posição, velocidade e aceleração de qualquer partícula em determinado instante de tempo, conferindo características determinísticas a MD. Estas informações, acerca da trajetória das partículas, podem ainda ser convertidas a propriedades termodinâmicas macroscópicas, *e.g.*, capacidade calorífica, pressão, temperatura, através da teoria do *ensemble* da termodinâmica estatística.

2.6.1 A teoria do *ensemble*

Introduzida em 1902 na mecânica e termodinâmica estatísticas pelo físico-químico Josiah W. Gibbs,¹¹⁸ a teoria do *ensemble* se baseia na consideração de um número muito grande de cópias de um mesmo sistema, essas cópias, que possuem propriedades termodinâmicas macroscópicas idênticas, representam possíveis estados que o sistema poderia assumir. Ou seja, o *ensemble* estatístico fornece uma imagem idealizada de um mesmo experimento, executado diversas vezes sob as mesmas condições macroscópicas, resultando em diferentes configurações microscópicas. Portanto, a teoria do *ensemble* é usada para obter a distribuição de probabilidade para os estados do sistema no equilíbrio termodinâmico.

Ainda com relação aos *ensembles*, foi observado por Gibbs que diferentes restrições macroscópicas resultavam em tipos distintos de *ensembles*,¹¹⁸ e dentre os mais importantes (e comumente usados) estão os *ensembles* microcanônico, canônico e grande canônico. O *ensemble* microcanônico — também conhecido como *ensemble NVE* — consiste de um conjunto de sistemas isolados que possuem o mesmo número de partículas (N), volume (V) e energia total (E), valores estes que permanecem constantes durante a simulação, isto é, ao sistema é proibido trocar partículas ou energia com a vizinhança. O *ensemble* canônico ou *ensemble NVT* é composto por sistemas fechados, também contendo quantidades fixas de partículas (N) dentro de uma célula de volume constante (V), onde a temperatura (T) é especificada. Por fim, no *ensemble* grande canônico, composto por sistemas de partículas abertos e isotérmicos, nem a energia ou o número de partículas é fixado, em contrapartida, especificam-se a temperatura e o potencial químico.

A *hipótese de ergodicidade* constitui outro conceito de fundamental importância para a MD, e que se relaciona com a ideia de *ensemble*. Sendo breve, a hipótese de ergodicidade afirma que para um sistema composto por várias partículas, cada partícula assumiria ao longo do tempo os mesmos estados observados em um *ensemble* do mesmo sistema, em um determinado tempo. Isso significa que, para uma dada propriedade A do sistema, a média ao longo do tempo equivale a média no *ensemble*:

$$\langle A \rangle_{ensemble} = \langle A \rangle_{time} . \quad (2.63)$$

Deste modo, embora não seja possível determinar todos os estados acessíveis para um dado tempo dentro de uma simulação de dinâmica molecular, é possível extrair informações relevantes caso a simulação seja longa o suficiente para permitir que o sistema ergódico visite todos os estados energeticamente importantes.¹¹⁸

2.6.2 Esquema de integração das equações de movimento

Para que a trajetória das partículas do sistema seja obtida, é necessário que as equações do movimento 2.60 e 2.61 sejam integradas em cada intervalo de tempo δt por meio de métodos de diferenças finitas. Dentre diversos métodos de integração, *e.g.*, esquemas de Euler, de Leap-Frog, de Beeman, etc.,¹¹⁹ empregou-se nessa tese uma variante do algoritmo de Verlet¹²⁰ que oferece maior estabilidade do que métodos mais simples como o de Euler, além de permitir o cálculo simultâneo da posição e velocidade das partículas. Neste método, as expressões para a posição e velocidade em um determinado momento $t + \delta t$ são dadas por

$$r_i(t + \delta t) = r_i(t) + v_i \delta t + \frac{1}{2} a_i(t) \delta t^2 + O(\delta t^3) \quad (2.64)$$

e

$$v_i(t + \delta t) = v_i(t) + \frac{a_i(t + \delta t) + a_i(t)}{2} \delta t + O(\delta t^3), \quad (2.65)$$

onde $v_i(t) = \frac{dr_i(t)}{dt}$ e $a_i(t) = \frac{d^2 r_i(t)}{dt^2}$. As equações de velocidade de Verlet são derivadas de expansões em séries de Taylor das expressões de posição e velocidade, a truncagem da série origina erros de terceira ordem representados pelas quantidades $O(\delta t^3)$. Ao longo da simulação, esses erros se acumulam de modo que o erro global, associado a posição e velocidade das partículas, para o algoritmo de velocidade de Verlet passa a ser de segunda ordem, $O(\delta t^2)$. Perceba que a aceleração no tempo t é necessária tanto para o cálculo das posições quanto das velocidades, sendo essa quantidade obtida diretamente da força exercida sobre cada partícula, $a_i = \frac{F_i}{m_i}$. Um resumo esquemático dos passos que compõe uma simulação de MD é encontrado no diagrama da Figura 2.1.

2.6.3 Potenciais de interação

O potencial de interação, $U(r_1(t), r_2(t), \dots, r_N(t))$, é um dos elementos mais importantes para a MD pois sua escolha definirá as limitações do seu modelo, o custo de simulação e qualidade dos resultados. De maneira geral, estes potenciais (ou campos de força) são desenvolvidos fracionando em classes as interações contidas no sistema. Por exemplo, as interações entre partículas em um sistema covalente podem ser classificadas em ligadas (*bonded*) e não ligadas (*non-bonded*). As interações ligadas são compostas pelas interações de ligações covalentes entre duas partículas e ângulos de ligação e torção entre três e quatro átomos, respectivamente; já as interações não ligadas são constituídas primariamente por

Figura 2.1 – Algoritmo geral para simulações de dinâmica molecular.

forças de Coulomb e forças de van der Waals. Por conta disso, o potencial de interação na MD pode ser representado, aproximadamente, como a soma de diversas contribuições

$$U = U_{\text{externo}} + U_{\text{ligação}} + U_{\text{ângulo}} + U_{\text{torção}} + U_{\text{vdW}} + U_{\text{Coulomb}} . \quad (2.66)$$

Assim como as interações, os potenciais em MD podem ser classificados em dois grandes grupos: (i) potenciais reativos e (ii) não reativos. Nos potenciais não reativos, as ligações químicas podem esticar e ser torcidas por influência de partículas na vizinhança, mas não podem ser quebradas. Portanto, são campos de força úteis para simular processos físicos, *e.g.*, mistura, comportamento em interfaces, transições de fase, etc. Dentro desta classe estão campos de força conhecidos como AMBER,¹²¹ GROMOS,¹²² e CHARMM.¹²³ Diferentemente da classe anterior, nos campos de força reativos, como Tersoff,¹²⁴ Brenner,¹²⁵ e ReaxFF,¹²⁶ são adicionados termos que permitem a quebra e formação de ligações químicas, de modo que esses potenciais permitem a simulação de reações químicas. Naturalmente, essa característica está associada a um maior custo computacional quando comparado aos potenciais não reativos. Para o estudo das propriedades dinâmicas do glicerol sobre substratos de Pt₃Ni, foi utilizado o campo de força reativo ReaxFF que, diferente do formalismo de Brenner, inclui interações de Coulomb e vdW, importantes para descrição adequada dos potenciais de quebra de ligação.¹²⁶

2.7 O potencial reativo ReaxFF

O ReaxFF é um potencial extremamente sofisticado capaz de simular com precisão a quebra e formação de ligações em uma reação química. Ao contrário de outros potenciais empíricos, sua parametrização é feita com base em resultados de DFT, permitindo seu uso no estudo de sistemas que não foram investigados experimentalmente. Nesta seção, são descritos os aspectos mais importantes deste potencial, enquanto que a descrição completa para metodologia pode ser encontrada na literatura.^{126,127}

De maneira semelhante aos campos de força não reativos, o ReaxFF particiona a energia do sistema, E_{ReaxFF} , em diversas contribuições parciais de energia, como se segue

$$\begin{aligned}
 E_{\text{ReaxFF}} = & E_{\text{ligação}} + E_{\text{par isolado}} + E_{\text{super-coord.}} + E_{\text{sub-coord.}} + E_{\text{valência}} + E_{\text{penalidade}} \\
 & + E_{4B\text{-conjugação}} + E_{3B\text{-conjugação}} + E_{\text{torção}} + E_{C2} + E_{\text{tripla}} + E_{\text{ligação-H}} \quad (2.67) \\
 & + E_{vdW} + E_{\text{Coulomb}} .
 \end{aligned}$$

Na equação 2.67, $E_{\text{ligação}}$ representa a energia de ligação, que será definida com mais detalhes na próxima seção. $E_{\text{par isolado}}$ é uma penalidade de energia para que o átomo preserve seu número ideal de pares isolados. $E_{\text{super-coord.}}$ também representa uma penalidade de energia associada à super-coordenação do átomo, que ocorre quando seu número de pares isolados ou número de ligações se desvia do valor ideal, *e.g.*, quando um átomo de flúor contém 2,5 pares isolados. $E_{\text{sub-coord.}}$ é a contribuição de energia para a ressonância de elétrons π entre centros atômicos subcoordenados, e só é importante se as ligações entre átomos subcoordenados e seus vizinhos subcoordenados têm um caráter π . $E_{\text{valência}}$ é a contribuição de energia devido aos ângulos de valência, que possuem valores de equilíbrio definidos de acordo com a hibridização dos átomos que formam a ligação. $E_{\text{penalidade}}$ é uma energia de penalidade associada à instabilidade de sistemas com duas ligações duplas adjacentes, como no aleno ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$), enquanto $E_{4B\text{-conjugação}}$ descreve a contribuição de efeitos de conjugação para a energia molecular, e $E_{3B\text{-conjugação}}$ é o termo designado para tratar da estabilidade obtida da conjugação no grupo $-\text{NO}_2$. $E_{\text{torção}}$ representa a dependência da energia com os ângulos de torção, E_{C2} é o termo responsável por corrigir a estabilidade de ligações duplas $\text{C}=\text{C}$, e E_{tripla} descreve a energia de estabilização da ligação tripla no monóxido de carbono, de modo a tornar o CO estável. $E_{\text{ligação-H}}$ contabiliza o efeito da formação de ligações de hidrogênio na ordem de ligação dos átomos, enquanto os termos E_{vdW} e E_{Coulomb} são, respectivamente, as contribuições das interações de van der Waals e Coulomb para a energia do sistema.

Portanto, percebe-se que, além das interações ligadas e não ligadas, há uma série de correções que buscam minimizar o efeito das diversas aproximações adotadas nesta metodologia. Para a descrição completa de todos os termos que contribuem para E_{ReaxFF} , consultar as informações complementares de Chenoweth *et al.*¹²⁸ Embora exista um preço a

ser pago por sua complexidade, *e.g.*, o ReaxFF é cerca de 10-50 vezes mais lento que outros potenciais não reativos,¹²⁹ ainda assim, seu custo computacional aumenta na proporção de $O(N\log N)$, enquanto para o DFT aumenta na proporção de $O(N^3)$, sendo N o número de partículas do sistema.

2.7.1 Energia de ligação e o conceito de ordem de ligação

Uma das principais características que distingue o ReaxFF de outros potenciais é o não uso de conectividades fixas para as ligações químicas, ao contrário, o ReaxFF adota o conceito de ordem de ligação, BO'_{ij} , que o método assume poder ser obtida diretamente das distâncias interatômicas r_{ij} , que são atualizadas continuamente ao longo da dinâmica. Neste caso, a ordem de ligação é particionada nas contribuições de interações sigma (simples), pi (dupla) e segunda pi (tripla), como se segue

$$BO'_{ij} = BO'^{\sigma}_{ij} + BO'^{\pi}_{ij} + BO'^{\pi\pi}_{ij} = \exp \left[p_{bo,1} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\sigma}} \right)^{p_{bo,2}} \right] + \exp \left[p_{bo,3} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\pi}} \right)^{p_{bo,4}} \right] + \exp \left[p_{bo,5} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\pi\pi}} \right)^{p_{bo,6}} \right], \quad (2.68)$$

onde r_0^{σ} , r_0^{π} e $r_0^{\pi\pi}$ são distâncias de equilíbrio para ligações simples, dupla e tripla entre as partículas i e j ; enquanto $p_{bo,n}$ constituem parâmetros que determinam o comportamento da ordem de ligação com r_{ij} no potencial ReaxFF.

A expressão da ordem de ligação, BO'_{ij} , apresenta-se como uma função contínua das distâncias de ligação que assegura três importantes características na descrição da formação e quebra de ligações químicas: (i) ao contrário de potenciais que usam funções harmônicas, a energia potencial não vai para o infinito quando as partículas são separadas; (ii) em infinitas separações, a ordem de ligação entre duas partículas aumenta gradualmente para simples, dupla e tripla conforme as partículas se aproximam; e (iii) esse formalismo consegue descrever ligações parciais, valores de $BO'_{ij} < 1$, permitindo a simulação de estados de transição.^{126,127} É importante mencionar que os valores de BO'_{ij} são corrigidos para efeitos de super-coordenação, neste caso, as funções de correção dependem do grau de desvio apresentado pela soma dos valores não corrigidos de BO'_{ij} (ao redor de um centro atômico) com relação a sua valência, Val_i , que é calculado a partir da seguinte expressão:

$$\Delta'_i = \sum_{j=1}^{n \text{ ligações}} BO'_{ij} - Val_i, \quad (2.69)$$

sendo a ordem de ligação corrigida $BO_{ij} = BO'_{ij} \cdot f(\Delta'_i, \Delta'_j, BO'_{ij})$. Em outras palavras, essa correção tem por função evitar que os átomos formem mais ligações do que deveriam, como por exemplo um carbono ligado a cinco outros átomos, ou um oxigênio ligado a três.

A energia de ligação, $E_{\text{ligação}}$, no ReaxFF é determinada a partir dos valores de ordem

de ligação como se segue:

$$E_{\text{ligação}} = -D_e^\sigma \cdot \text{BO}_{ij}^\sigma \cdot \exp \left[p_{\text{be},1} \left(1 - (\text{BO}_{ij}^\sigma)^{p_{\text{be},2}} \right) \right] - D_e^\pi \cdot \text{BO}_{ij}^\pi - D_e^{\pi\pi} \cdot \text{BO}_{ij}^{\pi\pi}, \quad (2.70)$$

onde D_e^σ , D_e^π e $D_e^{\pi\pi}$ são as energias de dissociação para ligações simples, dupla e tripla entre as partículas i e j , respectivamente; $p_{\text{be},1}$ e $p_{\text{be},2}$ representam parâmetros do campo de força. Do mesmo modo, os termos relativos às outras interações covalentes, *e.g.*, as funções que descrevem os ângulos de ligação e torção, são expressos em termos das ordens de ligação.

2.7.2 Os termos de interações não ligadas

No formalismo do ReaxFF, as interações de Coulomb e van der Waals são calculadas para todos os pares de partículas, inclusive para os pares de partículas ligados, e são independentes da ordem de ligação. A inclusão das interações de vdW se dá pelo uso de um potencial de Morse modificado em conjunto com uma interação de blindagem, que evita repulsões excessivas entre átomos ligados ou que compartilhem ângulos de ligação.¹²⁶ Uma blindagem similar é incluída no potencial de Coulomb usado no ReaxFF para ajustar a sobreposição entre os átomos a curtas distâncias, enquanto as cargas atômicas são obtidas pelo método de equalização de electronegatividade (electronegativity equalization method, EEM).¹³⁰ No EEM, as cargas atômicas são obtidas por um procedimento iterativo baseado no princípio da equalização de eletronegatividade, que confere uma eletronegatividade e dureza para cada elemento químico do sistema. Desse modo, em cada interação, são resolvidas N equações que buscam valores de carga, q , para cada um dos N átomos do sistema de modo a minimizar sua energia de acordo com interação dos átomos com seus vizinhos:

$$\frac{\delta E}{\delta q_i} = \chi_i + 2q_i\eta_i + C \cdot \sum_{j \neq i}^N \frac{q_j}{\left(r_{ij}^3 + \left(\frac{1}{\nu_{i,j}} \right)^3 \right)^{\frac{1}{3}}}, \quad \sum_{i=1}^N q_i = 0, \quad (2.71)$$

onde χ é a electronegatividade, η é a dureza e ν representa um parâmetro de blindagem, todos valores referentes ao i -ésimo átomo, parametrizados com resultados de distribuição de carga obtidos por cálculos de química quântica/DFT. Como a carga atômica depende da geometria do sistema, o cálculo das cargas deve ser feito em cada passo da MD, o que torna esse procedimento a etapa mais cara computacionalmente do ReaxFF.

Para o estudo de dinâmica molecular, o volume e número de partículas dos sistemas foram mantidos constantes ao longo da simulação, enquanto os sistemas foram aquecidos de 0 K até as temperaturas de 2073 K e 873 K, para os sistemas metálicos isolados e os sistemas com moléculas adsorvidas, respectivamente. O controle da temperatura foi feito pelo termostato de Nosé-Hoover, enquanto que o campo de força adotado foi o ReaxFF,^{126,127} como implementado no código LAMMPS (<https://lammps.sandia.gov/>).^{66,67} Através dessa

abordagem, é possível se obter informações sobre a evolução do sistema no tempo, e compreender como a temperatura altera as propriedades dinâmicas do sistema. Dentre as quantidade termodinâmicas, o LAMMPS fornece informações acerca da temperatura, pressão, entropia, energias cinética e potencial, etc. Adicionalmente, a formulação baseada em ordens de ligação do ReaxFF possibilita a observação da quebra e da formação de ligações químicas, contanto que haja condições propícias à reatividade do sistema, embora o estudo de reações químicas esteja fora do escopo principal desta tese, que é estudar a interação do glicerol e outros alcoóis com superfícies de ligas de Pt. Para mais detalhes acerca dos parâmetros computacionais utilizados no estudo do Capítulo 5, como o intervalo de tempo entre passos, termostato, etc, ver o Apêndice A.

Capítulo 3

Propriedades de adsorção de glicerol sobre substratos de Pt com defeitos

O presente capítulo é uma adaptação com permissão de AMARAL, R. C.; TERESHCHUK, P.; SEMINOVSKI, Y.; DA SILVA, J. L. F. The Role of Low-Coordinated Sites on the Adsorption of Glycerol on Defected Pt_n/Pt(111) Substrates: A Density Functional Investigation within the D3 van der Waals Correction. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 121, n. 6, p. 3445–3454, 2017. Copyright (2017) American Chemical Society. Mais detalhes acerca das licenças, direitos autorais e permissões estão disponíveis no Apêndice D.

3.1 Introdução

No capítulo 1, foi visto que diversos estudos^{52,53,61,131–133} utilizando DFT têm fornecido importantes informações acerca dos mecanismos de adsorção e decomposição do glicerol sobre as superfícies de metais de transição. Nestes estudos, apenas superfícies perfeitamente planas foram consideradas, entretanto, em sistemas catalíticos reais as partículas comumente apresentam estruturas complexas que exibem defeitos na superfície, como a formação de degraus, bordas e vacâncias, ilustrados na Figura 3.1. Nestes defeitos estão presentes sítios de baixa coordenação, compostos por átomos de elevada reatividade química, devido a uma maior disponibilidade de densidade eletrônica para interagir com o ambiente.

Em metais de transição, por exemplo, esses sítios de baixa coordenação são considerados como os sítios cataliticamente ativos já que os reagentes se ligam mais fortemente a eles devido a menor repulsão entre os elétrons dos orbitais ocupados da molécula e os estados preenchidos do metal.¹³⁴ Por exemplo, diversos autores relataram que os sítios de baixa coordenação presentes em superfícies de Pt contendo degraus melhoraram a atividade catalítica do material para ambas reações de oxidação do metanol^{135–137} e redução do oxigênio.^{138–140} Portanto, a modelagem de superfícies contendo defeitos é de extrema importância para melhorar o entendimento em relação ao papel dos sítios de baixa coordenação em partículas reais.

Figura 3.1 – Representação de uma superfície contendo sítios de baixa e alta coordenação em regiões de degrau, borda e vacâncias.

Na literatura, poucos estudos têm abordado teoricamente o efeito da estrutura de superfície nas propriedades de adsorção do glicerol sobre metais de transição.^{21,22,56,141} Anteriormente, o grupo de Da Silva⁵⁶ investigou as propriedades de adsorção do glicerol sobre diferentes superfícies de baixo índice de Miller, nomeadamente, Pt(100), Pt(110) e Pt(111), e descobriu que o glicerol se liga mais fortemente à superfície mais aberta Pt(110), onde a coordenação média dos átomos de superfície é menor. Recentemente, Garcia *et al.*¹⁴¹ mostraram que a seletividade na eletro-oxidação do glicerol sobre Pt muda com a orientação da superfície devido a diferentes modos de ligações que os intermediários de reação apresentam nas superfícies Pt(111) e Pt(100). Outros estudos também reportaram que a eletro-oxidação de metanol¹⁴² e etanol¹⁴³ em Pt apresentam sensibilidade com relação a estrutura da superfície.

Em virtude dos estudos mencionados acima, fica claro que a diferença na coordenação dos átomos de Pt na superfície desempenha um papel importante na maneira como estes átomos interagem com os adsorbatos. No entanto, vale ressaltar que sítios de baixa coordenação podem também dificultar a ocorrência de reações, principalmente para os casos onde a interação dos intermediários adsorvidos com a superfície é tão forte ao ponto de impedir sua dessorção. Por exemplo, sítios de baixa-coordenação, e defeitos de ilha triangulares, em Pt(100) foram responsáveis por se ligarem muito forte ao glicerol ao ponto de retardar o início de sua eletro-oxidação.^{21,22} Embora essas evidências proporcionem uma importante visão sobre como a estrutura da superfície afeta sua interação com o glicerol, o entendimento sobre esse assunto ainda está longe de ser completo, enquanto diversas questões permanecem em aberto, como aquelas mencionadas no capítulo 1.

Ademais, é válido mencionar que, em estudos de DFT, tão importante quanto modelar as superfícies para estudar suas propriedades, é também corrigir possíveis deficiências da abordagem teórica utilizada, tendo em vista todas as aproximações contidas na DFT. Como discutido no Capítulo 2, existe uma deficiência bem conhecida de todos os funcionais GGAs, inclusive híbridos, que incorporam uma porção de energia de troca exata HF, que é sua incapacidade de descrever apropriadamente as correlações eletrônicas de longo alcance que são responsáveis pelas forças de dispersão ou vdW.^{103,104} Deste modo, a inclusão das

correções de vdW em cálculos DFT são fundamentais para tratar de sistemas fracamente ligados como, por exemplo, o glicerol sobre metais de transição. Recentemente,⁶¹ foram avaliadas a performance de diversas correções de vdW baseadas em densidade eletrônica nas propriedades de adsorção do glicerol sobre Au(111) e suas ligas. Segundo os autores,⁶¹ as correções aplicadas foram capazes de melhorar a concordância das propriedades calculadas com os dados experimentais.

Neste capítulo, é reportada uma investigação de primeiros princípios das propriedades de adsorção do glicerol sobre as superfícies Pt(111) plana e contendo defeitos, empregando correção de vdW DFT-D3. Foi explorado o comportamento do glicerol sobre quatro tipos de substrato: (i) *adatoms* dispersos; (ii) defeito de tipo linear; (iii) defeito de tipo ilha; e (iv) defeito tipo vacância. Os resultados demonstram como as propriedades estruturais e eletrônicas dos substratos Pt(111) variam com o tipo de defeito na superfície, e o efeito das correções de vdW sobre essas propriedades. Também são apresentadas as configurações putativas de menor energia para os sistemas adsorvidos, onde o glicerol se liga à superfície de maneira diferente conforme sua estrutura. Os aspectos eletrônicos do problema são discutidos por meio de análises da densidade de estados (*density of states*, DOS), mudança na função trabalho e cargas de Bader.

3.2 Propriedades dos substratos Pt(111) contendo defeitos

Para a construção adequada de superfícies no modelo de *slab*, o estudo anterior da fase *bulk* é necessário para se obter o valor de equilíbrio do parâmetro de rede, a_0 , que varia conforme o funcional e os parâmetros computacionais usados. A platina em sua fase mais estável assume o arranjo cristalino conhecido como estrutura cúbica de face centrada (*face-centered cubic*, *fcc*). Para a célula primitiva da platina *fcc*, que possui apenas um átomo,^{108,109} realizou-se um estudo de convergência para encontrar os valores convergidos de a_0 para os funcionais PBE e PBE incluindo correção de vdW, para o qual se utilizou a notação PBE+D3. Os resultados dos testes de convergência estão apresentados no Apêndice A. O parâmetro de rede PBE obtido, $a_0 = 3,97 \text{ \AA}$, está em bom acordo com o resultado experimental, $3,92 \text{ \AA}$,¹⁰⁸ *i.e.*, há uma superestimação de 1,27 % na propriedade por parte do funcional PBE, o que já é esperado.¹⁴⁴ Por outro lado, a inclusão das correções de vdW reduziu a_0 em direção ao valor experimental, $a_0 = 3,92 \text{ \AA}$ (PBE+D3), e isso se deve à natureza atrativa das correções de vdW.

Aplicando os parâmetros de rede PBE e PBE+D3, construiu-se a superfície Pt(111) através do modelo de *slab*, para uma célula unitária de superfície (4×4) e 5 camadas de Pt, resultando no total de 80 átomos de Pt por *slab*. Devido à periodicidade do sistema (também na direção z), foi incluído um vácuo de $21 \text{ \AA}$ para separar o *slab* de suas imagens, minimizando a interação entre as superfícies de *slabs* diferentes. Para construir os defeitos, adicionou-se $n = 1, 6$, e 13 átomos de Pt sobre a superfície Pt(111), formando

superfícies que foram separadas em três classes de cobertura superficial, nomeadamente, $\frac{1}{16}$, $\frac{6}{16}$, e $\frac{13}{16}$. Para cada grau de cobertura, os n *adatoms* de Pt foram arranjados em diferentes configurações, que estão disponíveis no Apêndice B, ordenadas de acordo com sua estabilidade relativa ao arranjo/defeito de menor energia.

Assim, baseado nos cálculos de energias totais DFT-PBE, foram escolhidos os defeitos das configurações de menor energia, que são as seguintes em conjunto com sua notação: a própria superfície plana Pt(111) para referência; o defeito de *adatoms* disperso, Pt/Pt(111); defeito linear de seis átomos, $\text{Pt}_6^{\text{L}}/\text{Pt}(111)$; defeito triangular tipo ilha de seis átomos, $\text{Pt}_6^{\text{T}}/\text{Pt}(111)$; e um defeito de tipo vacância, $\text{Pt}_{13}/\text{Pt}(111)$, que estão representados na Figura 3.2. Salienta-se que essa escolha, baseada nas estruturas de defeitos com mais baixa energia, busca mimetizar sistemas reais, visto que as estruturas de maior estabilidade têm mais chances de serem observadas em condições experimentais.

Figura 3.2 – Vista topo dos substratos Pt(111) plano e com defeitos usando uma célula unitária de superfície (4×4), onde os sítios de adsorção *top*, *bridge*, *hcp*, e *fcc* estão indicados. Os *adatoms* de Pt estão indicados em cinza escuro. As cargas efetivas de Bader (em e) também estão indicadas em cada átomo. A estrutura $\text{Pt}_6^{\text{T}}/\text{Pt}(111)$ está em um estado de energia 77 meV mais alto que a estrutura $\text{Pt}_6^{\text{L}}/\text{Pt}(111)$. Figura adaptada de Amaral *et al.*¹⁴⁵ com permissão. Copyright (2017) American Chemical Society.

A princípio, pode-se imaginar que *adatoms* de Pt dispersos não seriam estáveis suficientes para existir em condições experimentais, contudo átomos de Pt ancorados em superfícies de óxidos foram reportados como sítios ativos na oxidação do CO ¹⁴⁶ e reação de *water-gas shift* (WGS).¹⁴⁷ No contexto da eletro-oxidação do glicerol, ambas reações são de elevada importância pois nelas o CO, bem conhecido por envenenar

catalisadores, é consumido para produzir CO_2 . No caso dos substratos com cobertura $\frac{6}{16}$, foram selecionadas as duas configurações de menor energia já que ambas podem ser observadas sob condições experimentais, tendo em vista que elas diferem por apenas 77 meV por célula unitária. Portanto, os substratos selecionados fornecem uma ampla variedade de sítios de adsorção, *i.e.*, desde sítios Pt de baixa até alta coordenação, que são essenciais para se entender o papel dos defeitos nas propriedades de adsorção do glicerol^{21,22} e outras reações.^{146,147}

A fim de caracterizar os substratos Pt(111) com defeito selecionados (Figura 3.2) e as diferenças entre os resultados PBE e PBE+D3, foram calculadas diversas propriedades, *e.g.*, energia de adsorção por *adatom* (E_{ad}^{Pt}), o número médio de coordenação efetiva (ECN^{ad}) em número de vizinhos mais próximos (do inglês *number of nearest-neighbors*, NNN),^{148,149} a média ponderada das distâncias de ligação entre os *adatoms* (d_{av}^{ad}), a função de trabalho do substrato (Φ), a mudança na função trabalho devido à adsorção dos *adatoms* ($\Delta\Phi^{ad}$), e o centro médio dos estados d ocupados (ε_d^{ad}). Adicionalmente, calculou-se também as cargas de Bader para cada átomo do *slab*. No caso do substrato Pt(111), estas propriedades foram calculadas para a camada superior (mais externa). Todos os resultados estão sumarizados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Propriedades energética, estrutural e eletrônicas da superfície ideal Pt(111) e substratos $\text{Pt}_n/\text{Pt}(111)$, a saber, o defeito de *adatom* disperso, $\text{Pt}/\text{Pt}(111)$, defeito linear de seis átomos, $\text{Pt}_6^{\text{L}}/\text{Pt}(111)$, defeito triangular tipo ilha de seis átomos, $\text{Pt}_6^{\text{T}}/\text{Pt}(111)$, e um defeito de tipo vacância, $\text{Pt}_{13}/\text{Pt}(111)$.^a

Substratos	PBE						PBE+D3					
	E_{ad}^{Pt}	ECN^{ad}	d_{av}^{ad}	Φ	$\Delta\Phi^{ad}$	ε_d^{ad}	E_{ad}^{Pt}	ECN^{ad}	d_{av}^{ad}	Φ	$\Delta\Phi^{ad}$	ε_d^{ad}
Pt/Pt(111)	-4,52	3,74	2,57	4,95	-0,74	-1,88	-5,12	3,67	2,57	5,30	-0,39	-1,89
$\text{Pt}_6^{\text{L}}/\text{Pt}(111)$	-5,06	6,15	2,69	5,31	-0,38	-2,29	-5,66	6,14	2,68	5,29	-0,40	-2,33
$\text{Pt}_6^{\text{T}}/\text{Pt}(111)$	-5,05	6,38	2,67	5,23	-0,46	-2,42	-5,67	6,32	2,66	5,21	-0,48	-2,44
$\text{Pt}_{13}/\text{Pt}(111)$	-5,43	8,08	2,78	5,57	-0,12	-2,39	-6,16	8,07	2,76	5,57	-0,12	-2,48
Pt(111)		8,98	2,81	5,69		-2,43		8,97	2,78	5,69		-2,54

^aEnergia de adsorção por *adatom*, E_{ad}^{Pt} (em eV), número médio de coordenação efetiva (ECN^{ad}) em número de vizinhos mais próximos (NNN), média ponderada das distâncias de ligação entre os *adatoms*, d_{av}^{ad} (em Å), a função de trabalho do substrato, Φ (em eV), a mudança na função trabalho devido à adsorção dos *adatoms*, $\Delta\Phi^{ad}$ (em eV), e o centro de gravidade médio dos estados d ocupados, ε_d^{ad} (em eV). Para o sistema Pt(111), os resultados são calculados para os átomos da superfície mais externa.

A energia de adsorção por *adatom*, E_{ad}^{Pt} , fornece a magnitude com a qual o *adatom* de Pt se liga à superfície, informação essa que pode auxiliar na compreensão da estabilidade de cada defeito formado. Para o substrato de cobertura $\frac{1}{16}$, o *adatom* de Pt se liga à superfície Pt(111) preferencialmente no sítio *fcc* com uma energia de adsorção de -4,52 eV, o que é esperado devido ao empilhamento das camadas de Pt ao longo da direção [111], *i.e.*, $\cdots ABCABC \cdots$, estando de acordo com resultados anteriores sobre a adsorção de Pt em Pt(111).¹⁵⁰ Nos substratos de cobertura $\frac{6}{16}$ existe uma leve preferência energética de

77 meV por célula unitária (*i.e.*, cerca de 15 meV/*adatom*) pelo defeito linear em relação ao defeito de ilha triangular. A estabilidade do substrato $\text{Pt}_6^{\text{L}}/\text{Pt}(111)$ pode ser explicada pela natureza atrativa das forças laterais sentidas pelos *adatoms* de Pt que conectam o defeito com suas imagens. Já para os casos de cobertura $\frac{13}{16}$, a configuração putativa de menor energia é baseada em uma cavidade de forma triangular, que é cerca de 216 meV mais estável que um defeito de cavidade em forma linear.

Também foi observado que a energia de adsorção por *adatom* aumenta de $-4,52$ eV ($\frac{1}{16}$), $-5,06$ eV (defeito linear, $\frac{6}{16}$), e $-5,43$ eV ($\frac{13}{16}$). Essa tendência pode ser explicada pelo aumento da cobertura nos *adatoms* de Pt, o que provoca o aumento do ECN^{ad} (Tabela 3.1), e pela já mencionada natureza atrativa das interações laterais, isto é, as interações laterais contribuem para aumentar a energia de adsorção por *adatom* conforme a cobertura das configurações, e consequentemente o número de Pt vizinhos, aumenta. Note que a dependência da coordenação média dos *adatoms* com a energia de adsorção destes na superfície sugere que a configuração mais estável para um dado defeito de cobertura ($\frac{n}{16}$) é aquela que forme uma estrutura mais compacta (maximizando ECN^{ad}). Esta última afirmação é suportada pelos dados apresentados no Apêndice B, onde é demonstrado graficamente que, em defeitos de mesma cobertura, a compactação dos *adatoms* favorece a redução da energia do sistema.

As distâncias de ligação interatômica em superfícies catalíticas podem desempenhar um papel fundamental na maneira como os reagentes interagem com a superfície. Deste modo, entender como a estrutura da superfície altera as distâncias de ligação M–M pode auxiliar na engenharia de melhores catalisadores. Portanto, decidiu-se estudar a média ponderada das distâncias de ligação apresentadas pelos *adatoms*. Como esperado, a distância média de ligação é menor para *adatoms* dispersos (2,57 Å) quando comparados a distância Pt–Pt na superfície Pt(111) perfeita (2,81 Å), e isso se deve à menor coordenação do *adatom*, *e.g.*, de $\text{ECN}^{\text{ad}} = 3,74$ NNN (PBE) até 3,67 NNN (PBE+D3). Como o *adatom* simples tem menos vizinhos, sua densidade eletrônica permanece disponível para ser compartilhada com mais intensidade, e como consequência, ligações mais fortes (curtas) são formadas. A distância média de ligação cresce com o aumento da cobertura da superfície, de modo que $d_{\text{av}}^{\text{ad}}$ assume valores próximos dos apresentados no limite da superfície Pt(111) para o valor mais alto de cobertura (*e.g.*, $\frac{13}{16}$). Para maior parte dos substratos, a correção de vdW diminuiu $d_{\text{av}}^{\text{ad}}$ por cerca de 0,01 Å, o que é uma contribuição insignificante.

A fim de estudar a distribuição de cargas na superfície dos substratos de Pt, realizou-se uma análise das cargas de Bader, que permite o cálculo da carga efetiva para cada átomo da célula unitária. Para a superfície plana, Pt(111), os átomos de superfície apresentam carga efetiva levemente negativa (aniônica, *e.g.*, $-0,05 e$), o que é esperado devido ao fluxo de carga que vai do substrato em direção à região de vácuo. A adsorção de átomos de Pt afeta levemente as cargas de Bader (Figura 3.2), por exemplo, é possível notar que alguns substratos apresentam sítios neutros na superfície, ou mesmo catiônicos, como no caso do

substrato de cobertura $\frac{6}{16}$.

Uma comparação dos valores da função trabalho, Φ , entre a superfície plana e os respectivos substratos contendo defeitos revela que a adsorção dos átomos de Pt reduz Φ , o que pode ser explicado pelo aumento da corrugação da densidade eletrônica na superfície.^{151,152} Isto é, parte dos elétrons passa a ocupar regiões mais afastadas da superfície, em estados de maior energia, permitindo-os que sejam removidos da superfície em direção ao vácuo por uma menor quantidade de energia. Como esperado, a função trabalho dos sistemas converge em direção ao valor de Pt(111) a medida que o recobrimento da superfície aumenta.

Por fim, avaliou-se as propriedades eletrônicas dos substratos $\text{Pt}_n/\text{Pt}(111)$ e verificou-se que o centro de banda dos estados d ocupados, ε_d^{ad} , está mais próximo do nível de Fermi para os *adatoms* de menor coordenação, e que, conforme a cobertura da superfície aumenta, o centro da banda d se desloca para valores de menor energia, *i.e.*, para longe do nível de Fermi. Através do modelo da banda d ,^{153,154} espera-se que moléculas, como o glicerol, prefiram se ligar a sítios de baixa coordenação, como os presentes nos substratos $\text{Pt}_n/\text{Pt}(111)$. Ao avaliar ambos os resultados PBE e PBE+D3, observa-se que a adição da correção de vdW não altera as tendências gerais observadas para as superfícies limpas usando o funcional PBE. Contudo, as propriedades energéticas são alteradas de maneira mais significativa em relação às propriedades estruturais e eletrônicas, essas últimas são, inclusive, influenciadas pela correção de maneira indireta, através de mudanças estruturais causadas pelas forças atrativas de Lodon. Isto se deve, essencialmente, à formulação de pares aditivos do DFT-D3, cujos termos que são adicionados à energia DFT independem da densidade eletrônica do sistema. Na próxima seção, são abordados os resultados do estudo do glicerol sobre as superfícies Pt contendo defeitos.

3.3 Adsorção de glicerol sobre substratos Pt(111) contendo defeitos

Nesta seção, são apresentados os resultados referentes ao estudo das propriedades do glicerol adsorvido sobre os cinco substratos selecionados e descritos anteriormente. Atualmente, a comunidade científica tem identificado 126 conformações possíveis para o glicerol em fase gasosa,¹⁵⁵ onde a orientação de seus grupos hidróxi e a formação de ligações de hidrogênio internas atuam diretamente na estabilidade relativa destas conformações. Devido a isso, em um trabalho anterior do nosso grupo,⁵⁶ foram cuidadosamente realizadas simulações em primeiros princípios de dinâmica molecular com o intuito de identificar os sítios de adsorção do glicerol e sua orientação na superfície Pt(111). Por exemplo, diversos *snapshots* dessas simulações foram selecionados e posteriormente otimizados pelo algoritmo do gradiente conjugado (*conjugate gradient*, CG), como implementado no VASP, de modo que uma vasta gama de configurações foi considerada.

Para o presente estudo, selecionou-se a conformação de menor energia sobre o Pt(111), que foi posteriormente utilizada para construir um grande número de configurações do glicerol adsorvido, onde diferentes sítios de adsorção de alta simetria foram considerados, *e.g.*, *top*, *fcc*, *hcp*, bem como sítios de baixa coordenação, variando também a orientação da molécula. Neste trabalho, adotou-se a seguinte notação para sistemas onde o glicerol está adsorvido: *gly*/substrato, onde substrato pode ser qualquer um dos cinco modelos $Pt_n/Pt(111)$. Naturalmente, todas as configurações $Gly/Pt_n/Pt(111)$ foram otimizadas pelo algoritmo CG usando o funcional PBE, enquanto que as configurações de menor energia putativas foram re-otimizadas utilizando o funcional PBE+D3, para incluir as correções de vdW. A seguir, são discutidas apenas as configurações de menor energia (Figura 3.3), enquanto as configurações de maior energia estão disponíveis no Apêndice B.

Figura 3.3 – Configurações de menor energia PBE e PBE+D3 obtidas para a adsorção do glicerol sobre os substratos Pt(111), Pt/Pt(111), $Pt_6^L/Pt(111)$, $Pt_6^T/Pt(111)$ e $Pt_{13}/Pt(111)$. As energias de adsorção, E_{ad} , são dadas abaixo de cada configuração, enquanto os isômeros de maior energia estão disponíveis no Apêndice B. Figura adaptada de Amaral *et al.*¹⁴⁵ com permissão. Copyright (2017) American Chemical Society.

3.3.1 Configurações $Gly/Pt_n/Pt(111)$ de menor energia

Para as células unitárias de superfície, tem-se que $a = \frac{4.0 \times \sqrt{2} a_0}{2.0} = 11,09 \text{ \AA}$, e portanto, a interação entre o glicerol e suas imagens é praticamente insignificante, *e.g.*, a diferença

encontrada entre a energia da molécula em fase gasosa na célula de adsorção e numa caixa cúbica de 20 Å é menor do que 0,13 meV. Isto é, as propriedades de adsorção do glicerol não devem sofrer influência considerável de suas imagens. O glicerol possui três átomos de C, que formam uma estrutura com ângulo de 113,03° (em fase gasosa) que não se altera significativamente em consequência da adsorção, *e.g.*, o ângulo CCC no sistema *Gly*/Pt(111) é 116,65°. A alta estabilidade do ângulo CCC pode ser explicada pela hibridização sp^3 dos orbitais do C, que se liga aos átomos de C, O e H. Cada átomo de C se liga a um grupo hidróxi, no qual os átomos de H estão livres para rodar ao redor dos átomos de O aniônicos para formar ligações de hidrogênio intramoleculares.

Utilizando ambos funcionais PBE e PBE+D3, verificou-se que o glicerol adsorve sobre a superfície Pt(111) via um dos seus grupos hidróxi, onde o átomo de O aniônico se liga ao sítio *top* com a ligação O–H praticamente paralela à superfície. Como o glicerol adsorve com a cadeia carbônica aproximadamente paralela à superfície, átomos adicionais também estão próximos do substrato, *e.g.*, o átomo de hidrogênio que se liga ao C central está mais próximo da superfície de Pt, entretanto, o grupo hidróxi central não aponta para a superfície enquanto preserva uma ligação de hidrogênio intramolecular com o oxigênio do grupo hidróxi terminal mais afastado da superfície. O terceiro grupo hidróxi aponta em direção à superfície, permitindo que o átomo de H permaneça mais próximo da superfície do que o átomo de O, indicando que há um certo grau de interação entre alguns hidrogênios do glicerol com a superfície de Pt.

Para o caso das superfícies Pt(111) com defeitos, o glicerol se liga, novamente, através do O aniônico próximo aos sítios *top* de baixa coordenação, ou seja, existe uma tendência geral no mecanismo de ligação do glicerol nos substratos de Pt, o que inclui as superfícies ideal e com defeitos. Notem que o glicerol se liga através de duas hidroxilas, dos grupos terminal e central, aos substratos que possuem múltiplos sítios de baixa coordenação, como é o caso das superfícies de cobertura $\frac{6}{16}$. Embora o glicerol se ligue preferencialmente aos sítios de baixa coordenação, verificou-se que configurações onde toda a molécula se encontra sobre os *adatoms* do defeito chegam a ser 262 meV menos estáveis que as configurações onde os átomos da cadeia carbônica interagem com a região de terraço (veja as Figuras B.7 e B.9 do Apêndice B). Esse resultado demonstra que, como esperado, não apenas a proximidade da molécula com sítios pouco coordenados é importante para a estabilidade da configuração, mas também a conformação da molécula sobre a superfície, que difere entre as diversas configurações mostradas nas Figuras B.7 e B.9.

Ao se incluir a correção de vdW, verificou-se alterações substanciais nas configurações de adsorção do glicerol. Por exemplo, utilizando PBE+D3, a cadeia carbônica do glicerol se liga mais próximo à superfície quando comparado ao respectivo resultado PBE (Figura 3.3). Como consequência, espera-se que essa aproximação aumente a sobreposição dos orbitais da molécula com os estados da superfície, o que pode desempenhar um papel importante na quebra de ligações C–C e C–H, que são etapas essenciais para conversão do glicerol em

gás de síntese.^{17,18,156} Resultados da análise estrutural da molécula adsorvida, presentes no Capítulo 4, revelam que as perturbações (estiramento e diminuição) dos comprimentos das suas ligações internas são ampliadas com a adição da correção D3, corroborando com a sentença anterior. Este efeito do funcional PBE+D3 pode ser atribuído ao potencial atrativo da correção de vdW, que aumenta significativamente a atração em sistemas fracamente ligados.

As configurações de mais alta energia em ambas superfícies planas e com defeitos têm como características principais o glicerol se ligando aos substratos via grupo hidroxila central ou pelo grupo terminal enquanto se orienta quase que ortogonal à superfície. Portanto, os átomos remanescentes da cadeia carbônica estão mais afastados da superfície, o que diminui sua interação com os átomos da superfície. Para alguns casos particulares, o glicerol se liga inteiramente sobre os defeitos, o que aumenta a energia do sistema devido às interações repulsivas causadas pela excesso de carga negativa dos *adatoms* de Pt.

3.3.2 Parâmetros geométricos de equilíbrio

Com o objetivo de caracterizar quantitativamente os sistemas *Gly*-Pt, foram selecionados cinco parâmetros geométricos, como definidos na Figura 3.4, e cujos resultados estão sumarizados na Tabela 3.2. Considerando todos os substratos, observou-se que a distância O–Pt mais curta varia de 2,17 Å para *Gly*/Pt/Pt(111) até 2,37 Å para *Gly*/Pt(111), o que indica uma ligação mais forte do glicerol com os sítios de baixa coordenação. Baseando-se nos raios atômicos das espécies O (0,60 Å) e Pt (1,35 Å),¹⁵⁷ que somam cerca de 2,0 Å, pode-se inferir que há uma ligação direta entre os átomos O e Pt. Esse não é o caso para as distâncias C–Pt, *e.g.*, as distâncias d_{C-Pt} variam de 3,17 Å a 4,25 Å, que são pelo menos 1,0 Å maiores que a soma dos raios do C (0,60 Å) e da Pt, 2,1 Å. Entretanto, para os casos das distâncias H^O–Pt e H^C–Pt, seus valores variam de 2,02 Å até 3,33 Å e de 2,51 Å até 3,91 Å, respectivamente, enquanto a soma dos raios atômicos das espécies H (0,25 Å) e Pt somam 1,60 Å,¹⁵⁷ indicando que há uma interação mais forte dos hidrogênios com os substratos, especialmente para os hidrogênios H^O.

Os resultados PBE+D3 demonstram que a correção de vdW afeta apenas levemente as distâncias d_{O-Pt} , isto é, as mudanças nas distâncias O–Pt variam entre 0,02 Å e 0,04 Å. Contudo, existem mudanças significativas para as distâncias H^C–Pt e H^O–Pt, que podem ser explicadas pela aproximação da cadeia carbônica do glicerol em direção à superfície. Portanto, é possível antecipar que a natureza atrativa da correção de vdW e a maior aproximação do glicerol em direção aos substratos devem ter papel crucial no aumento na magnitude da energia de adsorção pela correção D3.

Figura 3.4 – Parâmetros geométricos empregados para caracterizar a adsorção do glicerol sobre os substratos Pt(111), nomeadamente, as distâncias de ligação mais curtas entre os átomos O, C, H^O, e H^C, e os átomos de Pt, d_{O-Pt} , d_{C-Pt} , d_{HO-Pt} , d_{HC-Pt} , respectivamente, e a orientação relativa do glicerol com respeito à superfície, que é caracterizado pelo ângulo entre o vetor normal à superfície e a linha que interconecta os átomos de carbono das pontas, $\alpha_{CC\perp}$. Figura adaptada de Amaral *et al.*¹⁴⁵ com permissão. Copyright (2017) American Chemical Society.

Tabela 3.2 – Parâmetros estruturais para a adsorção do glicerol sobre os substratos Pt(111) contendo defeitos.^a Distâncias de ligação de equilíbrio, d_{C-Pt} , d_{HC-Pt} , d_{HO-Pt} e d_{O-Pt} , em Å, e ângulo entre o vetor normal à superfície e a linha que interconecta os átomos de carbono das pontas, $\alpha_{CC\perp}$, em °.

	PBE					PBE+D3				
	d_{C-Pt}	d_{O-Pt}	d_{HC-Pt}	d_{HO-Pt}	$\alpha_{CC\perp}$	d_{C-Pt}	d_{O-Pt}	d_{HC-Pt}	d_{HO-Pt}	$\alpha_{CC\perp}$
<i>Gly</i> /Pt(111)	3,17	2,37	2,02	3,91	78,49	3,07	2,33	1,91	3,64	81,03
<i>Gly</i> /Pt/Pt(111)	3,99	2,17	3,33	2,51	82,38	3,23	2,20	2,22	2,85	75,24
<i>Gly</i> /Pt ₆ ^L /Pt(111)	3,21	2,31	3,12	2,62	88,21	3,13	2,29	2,66	2,63	77,55
<i>Gly</i> /Pt ₆ ^T /Pt(111)	3,23	2,28	2,69	2,64	86,25	3,26	2,24	2,24	2,67	79,70
<i>Gly</i> /Pt ₁₃ /Pt(111)	4,25	2,19	3,15	3,17	81,61	3,96	2,17	2,87	2,94	82,88

^aDistâncias de ligação de equilíbrio, d_{C-Pt} , d_{HC-Pt} , d_{HO-Pt} e d_{O-Pt} , em Å, e ângulo entre o vetor normal à superfície e a linha que interconecta os átomos de carbono das pontas, $\alpha_{CC\perp}$, em °.

3.3.3 Energia de adsorção

A energia de adsorção do glicerol sobre os substratos de Pt fornece uma ideia do papel dos sítios de baixa coordenação na interação dos sistemas *Gly*-Pt. As energias de adsorção, E_{ad} , foram calculadas usando a seguinte equação,

$$E_{ad} = E_{tot}^{Gly/Pt} - E_{tot}^{Pt} - E_{tot}^{Gly}, \quad (3.1)$$

onde $E_{tot}^{Gly/Pt}$ é a energia total dos sistemas adsorvidos *Gly*/Pt_n/Pt(111), enquanto E_{tot}^{Pt} é a energia total dos substratos de Pt(111), e E_{tot}^{Gly} é a energia total do glicerol em fase

gasosa. Os resultados PBE e PBE+D3 são mostrados na Figura 3.3 e Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Energia de adsorção, E_{ad} (em eV), mudança na função trabalho devido à adsorção do glicerol, $\Delta\Phi_{ad}$ (em eV), e carga total efetiva da molécula de glicerol adsorvida, ΔQ_{Gly} (em e).

	PBE			PBE+D3		
	E_{ad}	$\Delta\Phi$	ΔQ_{Gly}	E_{ad}	$\Delta\Phi$	ΔQ_{Gly}
$Gly/Pt(111)$	-0,44	-0,66	0,16	-1,36	-0,72	0,18
$Gly/Pt/Pt(111)$	-0,97	-0,28	0,11	-1,92	-0,94	0,16
$Gly/Pt_6^L/Pt(111)$	-0,85	-1,33	0,19	-2,08	-0,69	0,15
$Gly/Pt_6^T/Pt(111)$	-0,97	-0,67	0,16	-2,06	-0,56	0,14
$Gly/Pt_{13}/Pt(111)$	-0,79	-0,24	0,10	-1,85	-0,26	0,09

Para o sistema $Gly/Pt(111)$, foi obtida uma energia de adsorção de -0,44 eV usando PBE, *i.e.*, o glicerol esta fracamente ligado à superfície, o que é consistente com resultados anteriores, de -0,46 eV usando DFT-PW91,^{52,133} e -0,46 eV usando DFT-PBE.^{56,131} Entretanto, observou-se que a energia de adsorção aumenta substancialmente com a presença de sítios Pt de baixa coordenação, *e.g.*, -0,97 eV (PBE) para o sistema $Gly/Pt/Pt(111)$, onde o O aniônico se liga ao *adatom* de Pt disperso, o que correlaciona bem com a distância de ligação d_{O-Pt} para o respectivo sistema. Em outras palavras, o sistema que apresentou a distância de ligação d_{O-Pt} mais curta, o que implica em ligação mais forte, também apresentou, juntamente ao sistema $Gly/Pt_6^T/Pt(111)$, a maior energia de adsorção dentre os sistemas. Como discutido anteriormente, o aumento na magnitude da energia de adsorção pode ser explicado, em termos do modelo da banda d ,^{153,154} pelo deslocamento do centro da banda dos estados d ocupados em direção ao nível de Fermi devido a baixa coordenação dos *adatoms*. Naturalmente, observou-se que a energia de adsorção diminui de -0,97 eV para -0,44 eV conforme a cobertura de *adatoms* Pt aumenta.

Por outro lado, existem outros fatores que influenciam a magnitude das energias de adsorção. Por exemplo, a principal interação O–Pt entre o glicerol e os substratos apresenta um menor comprimento de ligação para o sistema $Gly/Pt/Pt(111)$ (2,17 Å) do que para o $Gly/Pt_6^T/Pt(111)$ (2,28 Å), sugerindo que há uma interação O–Pt mais intensa no primeiro sistema, entretanto, os dois sistemas possuem energias de adsorção similares. Esse resultado por ser explicado como se segue: ao se observar, na Figura 3.3, a configuração de adsorção PBE do sistema $Gly/Pt_6^T/Pt(111)$, percebe-se que o glicerol está se ligando ao substrato através de dois grupos hidróxi, em sítios de baixa coordenação. Portanto, apesar das interações O–Pt do sistema $Gly/Pt_6^T/Pt(111)$ serem individualmente mais fracas do que aquela do sistema $Gly/Pt/Pt(111)$, a interação O–Pt adicional deve exercer um papel importante em sua energia de adsorção. Naturalmente, a geometria dos átomos de glicerol em relação ao substrato também constitui um fator importante para a

intensidade de interação da molécula com a superfície, como discutido anteriormente.

É importante salientar que, apesar do glicerol se ligar mais fortemente ao sistema Pt/Pt(111), o *adatom* disperso permanece no sítio *fcc* mediante adsorção do glicerol, o que pode ser explicado pela maior magnitude da sua energia de adsorção comparado à do glicerol. Sabendo que a energia de adsorção do *adatom* Pt na superfície Pt(111) é $-4,52$ eV, enquanto que a energia de adsorção do glicerol no *adatom* de Pt é apenas $-0,97$ eV, é esperado, portanto, que a interação glicerol-*adatom* não seja forte o suficiente para afetar a preferência pelo sítio de adsorção do *adatom* sobre a superfície Pt(111). Assim, espera-se que as superfícies estudadas não sofram processos de reconstrução mediante adsorção de glicerol.

Como esperado de resultados anteriores,^{54,55,158} a correção de vdW aumenta a magnitude da energia de adsorção para as configurações de menor energia (Figura 3.3). Observou-se também que o aumento na E_{ad} varia de $0,92$ até $1,23$ eV, para os sistemas *Gly*/Pt(111) e *Gly*/Pt₆^L/Pt(111), respectivamente. Essa mudança dependente da configuração atômica do sistema, *e.g.*, da estrutura da superfície e da configuração de adsorção do glicerol. Esta dependência da correção de vdW com a configuração atômica do sistema pode estar relacionada ao conceito de número de coordenação aplicado para encontrar os coeficientes de dispersão na metodologia DFT-D3.

Os resultados apresentados nesta seção corroboram com resultados experimentais acerca da eletro-oxidação de glicerol sobre eletrodos de Pt.^{21,39} Como mencionado no Capítulo 1, os dados de voltametria cíclica em conjunto com análises de FTIR demonstram que sítios de baixa coordenação, presentes em defeitos ou superfícies mais abertas como Pt(110), promovem mais facilmente a quebra da molécula de glicerol pois, como os resultados aqui apresentados demonstram, esses sítios interagem mais fortemente com o poli-ol, favorecendo sua adsorção na superfície. Todavia, esses mesmos sítios também são mais facilmente envenenados pelo intermediário de reação CO,^{21,39} de modo que sob condições experimentais, seria esperado os substratos Pt_{*n*}/Pt(111) estudados só fossem realmente efetivos na eletro-oxidação em altos potenciais, para promover remoção das moléculas de CO.

3.3.4 Densidade de estados

Para investigar o papel dos estados eletrônicos na interação *Gly*-Pt, foram calculadas as densidades de estados local (*local density of states*, LDOS) para as configurações PBE e PBE+D3 de menor energia, que estão mostradas na Figura 3.5. Nesse caso, empregou-se a média do LDOS por espécie, a saber, dos átomos C, O, H, respectivamente, enquanto para os átomos de Pt o LDOS foi tratado separadamente para os átomos da primeira camada, Pt^{1st}, e para os *adatoms*, Pt^{ad}.

A partir dos gráficos de LDOS para o glicerol em fase gasosa, observou-se que há uma sobreposição entre os picos dos átomos C, O, e H que indica, como esperado, uma

Figura 3.5 – **a)** Correlação entre a energia de adsorção e centro da banda dos estados d ocupados. Densidades de estados local (LDOS) para o **b)** glicerol em fase gasosa, substratos Pt(111) plano e com defeitos, e **c)** para sistemas $gly/Pt_n/Pt(111)$. Para os átomos de C, O, e H, foi realizada uma média das LDOS sobre todas espécies químicas, enquanto a LDOS do Pt foi separado em dois grupos, nomeadamente, a LDOS dos *adatoms* de Pt e a LDOS dos átomos de Pt da camada superficial. As energias de Fermi para todos sistemas estão indicadas pelas linhas verticais tracejadas. Figura adaptada de Amaral *et al.*¹⁴⁵ com permissão. Copyright (2017) American Chemical Society.

forte hibridização entre os estados s (C, O, H) e p (C, O), isto é, a hibridização sp^3 . Os estados eletrônicos de -9 eV a -3 eV têm grande contribuição de estados $2p$ dos átomos C e O, contudo, os estados de maior energia, incluindo o orbital ocupado de maior energia (*highest occupied molecular orbital*, HOMO), são principalmente derivados dos estados p do oxigênio, que são primariamente ocupados por pares isolados. Portanto, não é uma surpresa que os estados p do O tenham papel importante na adsorção do glicerol.

Através do segundo painel na Figura 3.5b, que mostra as diferenças entre as LDOS das superfícies Pt(111) plana e com defeitos, nota-se que o substrato com apenas um

adatom na superfície apresenta, como esperado, um maior número de estados d em níveis de energia mais altos, e por isso, mais próximos do nível de Fermi. A medida que o número de *adatoms* na superfície aumenta, um maior número de estados d se deslocam para níveis de energia mais baixos, e como consequência os valores de ε_d se deslocam para longe do nível de Fermi, como discutido anteriormente.

Em relação aos sistemas adsorvidos $Gly/Pt_n/Pt(111)$, os estados do glicerol se movem para baixo com respeito ao nível de Fermi por cerca de $-1,5\text{ eV}$ para o sistema $Gly/Pt_{13}/Pt(111)$ até $3,0\text{ eV}$ para os substratos de cobertura $\frac{6}{16}$, e isto se deve ao menor potencial na superfície em relação ao vácuo.¹⁵⁹ Pode-se notar também o alargamento dos estados de maior energia do glicerol devido à adsorção, o que pode implicar deslocalização dos estados p do O causado pelo seu acoplamento com os estados do substrato. A formação de uma calda que se estende além do nível de Fermi indica uma pequena despopulação dos estados p do oxigênio, sugerindo uma polarização da molécula induzida pela superfície, como observado em estudos anteriores.^{55,56}

Ambos funcionais PBE e PBE+D3 fornecem praticamente a mesma LDOS para o glicerol em fase gasosa e para os substratos, embora altere levemente os valores de ε_d . Contudo, para o caso dos sistemas adsorvidos, notamos um grande alargamento dos estados de alta energia do glicerol, ou seja, C, H e O aumentam sua interação com a superfície uma vez que a correção de vdW é incluída. Este resultado é esperado visto que as interações de dispersão movem a molécula para perto da superfície (ver Tabela 3.2), induzindo uma maior sobreposição entre os orbitais moleculares do glicerol e os estados d da superfície metálica.

3.3.5 Função trabalho e transferência de carga

Para entender melhor os rearranjos da densidade eletrônica nos sistemas $Gly-Pt$, foram calculadas as mudanças na função trabalho mediante adsorção do glicerol, $\Delta\Phi$,

$$\Delta\Phi = \Phi^{Gly/Pt_n/Pt(111)} - \Phi^{Pt_n/Pt(111)}, \quad (3.2)$$

onde $\Phi^{Gly/Pt_n/Pt(111)}$ e $\Phi^{Pt_n/Pt(111)}$ são as funções trabalho dos sistemas $Gly/Pt_n/Pt(111)$ e dos substratos limpos $Pt_n/Pt(111)$, respectivamente. Os resultados são mostrados na Tabela 3.3. A adsorção do glicerol nos substratos de Pt reduz a função trabalho por $0,24\text{ eV}$ para o sistema $Pt_{13}/Pt(111)$ até $1,33\text{ eV}$ para o $Pt_6^L/Pt(111)$, o que em geral indica transferência de carga para a superfície e/ou a formação de dipolo na região entre a superfície e o adsorbato. A correção de vdW afeta levemente a mudança na função trabalho para a superfície plana Pt(111), como já obtido anteriormente.^{55,56} Entretanto, isto não ocorre para as superfícies com defeitos, onde $\Delta\Phi$ pode variar em até $0,64\text{ eV}$ devido às mudanças estruturais induzidas pela correção de vdW.

Em seguida, para se obter um melhor entendimento sobre a distribuição das cargas

nos sistemas adsorvidos, realizou-se uma análise de cargas de Bader, que permitiu calcular a carga efetiva de cada átomo, isto é, $Q_{eff} = Z_{val} - Q_{Bader}$, onde Z_{val} é o número de elétrons de valência (1, 4, 6, e 16 e para H, C, O e Pt, respectivamente) e Q_{Bader} é a carga de Bader. A carga de Bader, Q_{Bader} , é obtida pela integração da pseudodensidade dentro de compartimentos desenhados a partir da carga *all-electron*. Devido às diferenças significativas, os hidrogênios foram separados em dois grupos, os ligados aos carbonos, H^C , e os ligados aos oxigênios, H^O . Como esperado, a distribuição de carga no glicerol em fase gasosa é primariamente determinada pela diferença de eletronegatividade dos seus átomos constituintes, *e.g.*, 2,55 para C, 3,44 para O, e 2,20 para H.¹⁶⁰ Por isso, o elemento mais eletronegativo, o oxigênio, tem uma carga efetiva média de $-1,11 e$, em sua maioria proveniente dos átomos C ($Q_{eff}^C = 0,49 e$) e H^O ($Q_{eff}^{H^O} = 0,60 e$), enquanto que os átomos H^C têm carga efetiva média de $0,02 e$.

A partir da carga efetiva de Bader, Q_{eff} , foi possível obter as cargas médias transferidas do glicerol para o substrato ou vice versa. Os resultados dessa análise sugerem que o glicerol transfere de $0,10 e$ até $0,19 e$ (PBE) e de $0,09 e$ até $0,18 e$ (PBE+D3) para o substrato, o que pode explicar a magnitude na redução da função trabalho dos substratos devido à adsorção do glicerol. Para obter um maior entendimento, foram plotados os valores de $\Delta\Phi$ versus a magnitude da carga transferida do glicerol para os substratos de Pt, veja a Figura 3.6. Os resultados demonstram uma clara correlação entre ambos parâmetros físicos, o que indica que a função trabalho diminui linearmente com o aumento da carga transferida para a superfície. Ao se comparar a distribuição de carga do glicerol em fase gasosa com a da molécula em seu estado adsorvido, nota-se uma mudança desprezível na carga efetiva dos átomos O e H^O , enquanto os átomos de carbono ganham até $0,08 e$ e os hidrogênios H^C perdem de $0,02 e$ até $0,04 e$. Portanto, pode-se concluir que a carga transferida do glicerol para as superfícies provem principalmente dos átomos H^C .

Figura 3.6 – Mudança na função trabalho, $\Delta\Phi$, versus carga transferida do glicerol para o substrato mediante adsorção sobre os substratos Pt(111). Figura adaptada de Amaral *et al.*¹⁴⁵ com permissão. Copyright (2017) American Chemical Society.

A fim de avaliar apropriadamente as cargas efetivas nas superfícies, calculou-se separadamente a carga efetiva para os átomos de platina que interagem diretamente com o oxigênio do glicerol, Pt^{O} , que se encontram positivamente carregados (de 0,09 e até 0,15 e), enquanto os sítios Pt remanescentes da superfície retêm as cargas aniônicas características de quando os substratos estão limpos. Este resultado sugere que o átomo aniônico O do glicerol induz localmente uma polarização na superfície dos substratos, formando uma interação do tipo dipolo permanente-induzido, que pode desempenhar um papel ainda mais importante nos substratos de cobertura $\frac{6}{16}$, os quais apresentam dois sítios Pt polarizados (ver Figura 3.7).

Figura 3.7 – Menores distâncias dos átomos O de um átomo Pt das superfícies $\text{Pt}_6^{\text{L}}/\text{Pt}(111)$ e $\text{Pt}_6^{\text{T}}/\text{Pt}(111)$, $d_{\text{O-Pt}}$, e a carga efetiva dos sítios de adsorção. Figura adaptada de Amaral *et al.*¹⁴⁵ com permissão. Copyright (2017) American Chemical Society.

3.4 Resumo

Neste capítulo, foram investigadas, por meio de cálculos DFT empregando o funcional PBE com correção de dispersão D3, as propriedades de adsorção do glicerol nas superfícies Pt(111) contendo defeitos, nomeadamente, a superfície Pt(111) para referência, defeito de *adatoms* dispersos, Pt/Pt(111), defeito de seis *adatoms* linear, $\text{Pt}_6^{\text{L}}/\text{Pt}(111)$, defeito de seis *adatoms* tipo ilha, $\text{Pt}_6^{\text{T}}/\text{Pt}(111)$, e defeito tipo vacância, $\text{Pt}_{13}/\text{Pt}(111)$. Aqui, observou-se que as propriedades energéticas, estruturais e eletrônicas dos substratos planos e com defeitos podem ser racionalizados em termos da cobertura da superfície, *i.e.*, essas propriedades convergem para os resultados da superfície plana, Pt(111), no limite da cobertura completa ($\frac{16}{16}$).

O arranjo atômico dos sítios de baixa coordenação de Pt sobre a superfície Pt(111) desempenha um papel importante nas propriedades de adsorção do glicerol. Por exemplo, observou-se que o glicerol se liga mais fortemente nos sítios de baixa coordenação dos defeitos de Pt dispersos e de tipo ilha triangular, como demonstrado pela maior energia de adsorção. Isto se correlaciona com a posição do centro da banda *d* que se desloca em direção ao nível de Fermi a medida em que a coordenação dos *adatoms* diminui. Além

disso, em defeitos contendo múltiplos sítios de baixa coordenação, o glicerol pode formar mais de uma interação O–Pt, e essa interação adicional leva ao aumento da energia de ligação da molécula com o substrato. A interação mais intensa com esses sítios de baixa coordenação pode impactar na quebra de ligações C–O e C–H, pois resultados contidos no capítulo seguinte mostram que o comprimento dessas ligações aumenta, isto é, as ligações enfraquecem, conforme a molécula se aproxima dos substratos. Essa observação também é suportada por estudos de eletro-oxidação,^{21,39} onde a quebra do glicerol é favorecida na presença de sítios de baixa coordenação, em superfícies de empacotamento mais aberto ou contendo defeitos.

A adição da correção de vdW altera a tendência observada para os resultados PBE, *e.g.*, os substratos de cobertura $\frac{6}{16}$ passam a apresentar os maiores valores de E_{ad} , visto que o glicerol se liga através de dois grupos hidroxilas nestes sistemas. Este resultado pode estar relacionado com o conceito de coordenação atômica aplicado para encontrar os coeficientes de dispersão na correção D3. Além disso, o PBE+D3 aumenta a magnitude da energia de adsorção do glicerol ao mesmo tempo que diminui sua distância com relação aos substratos, quando comparados aos resultados PBE.

Também se observou uma redução da função trabalho devido à adsorção do glicerol sobre as superfícies, que parece se correlacionar quase que linearmente com a carga transferida do glicerol para os substratos, embora efeitos de polarização também contribuam para esse fenômeno. A análise de Bader indica que o glicerol perde carga através dos hidrogênios ligados aos carbonos, enquanto um rearranjo de carga muito pequeno foi encontrado para os átomos remanescentes da molécula. A medida que oxigênio do glicerol se liga à superfície, os sítios de adsorção se tornam positivamente carregados, sugerindo que forças do tipo dipolo permanente-induzido possam desempenhar um papel importante no mecanismo de interação do glicerol com os substratos de Pt.

Capítulo 4

Propriedades de adsorção de alcoóis sobre substratos $\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$

O presente capítulo é uma adaptação com permissão de COSTA-AMARAL, R.; DA SILVA, J. L. F. The Adsorption of Alcohols on Strained $\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$ Substrates: A Density Functional Investigation within the D3 van der Waals Correction. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 20, n. 37, p. 24210-2421, 2018. PCCP Owner Societies. Mais detalhes acerca das licenças, direitos autorais e permissões estão disponíveis no Apêndice D.

4.1 Introdução

A formação de ligas de Pt com metais de menor valor de mercado desponta como uma alternativa para o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes, em especial, as ligas de Pt-Ni vêm se apresentando como materiais promissores para a oxidação de alcoóis.⁴⁶⁻⁴⁸ Outra estratégia para aprimorar catalisadores baseados em Pt consiste na indução de efeitos de tensão que, segundo estudos experimentais e teóricos,^{152,161-165} desempenham um papel importante na atividade catalítica de superfícies de TM. Em geral, efeitos de tensão na reatividade podem ser racionalizados com o modelo da banda d ^{153,154} da seguinte maneira: a tensão compressiva aumenta a sobreposição entre os orbitais atômicos, assim, o centro da banda d dos átomos da superfícies se afastam do nível de Fermi, como já demonstrado por cálculos de DFT.^{152,161,162} O mesmo raciocínio é aplicado para tensões expansivas, mas seu efeito é exatamente o oposto, isto é, centro da banda d se move em direção ao nível de Fermi. Deste modo, o entendimento atomístico dos alcoóis interagindo com superfícies de metais de transição sob tensão é fundamental para o desenvolvimento de catalisadores anódicos eficientes para CCAD, pois a adsorção é amplamente aceita como um dos passos mais importantes para a eletro-oxidação de alcoóis.⁴⁵

No entanto, como salientado no Capítulo 1, as interações álcool-(TM) não são totalmente compreendidas, por exemplo, alguns estudos sugerem que o modelo da banda- d , empregado para entender as tendências de adsorção em estudos de quimissorção,^{153,154} pode também ser aplicado com relativo sucesso na fisissorção de alcoóis em substratos

de TM, enquanto outros demonstram que não há uma clara correlação entre o centro da banda d e a magnitude da energia de ligação.^{54–56,166,167} Além disso, existe uma ausência de estudos teóricos abordando a interação de alcoóis com ligas metálicas e o efeito da tensão nesses sistemas. Recentemente, Du *et al.*⁵⁷ investigaram a adsorção de metanol em superfícies de baixo índice de Pt_3Ni onde o comportamento segregativo da Pt, que ocorre em sistemas recozidos,^{168–171} e seus efeitos não foram levados em consideração na modelagem dos sistemas.

No presente capítulo, a adsorção de alcoóis (metanol, etanol e glicerol) sobre as superfícies de ligas Pt_3Ni é investigada via primeiros princípios, buscando compreender a influência da tensão e das interações Pt–Ni nas propriedades dos sistemas adsorvidos. Mais uma vez, para melhorar a descrição das interações de longo alcance que governam a fisissorção, foi incluída a correção de vdW DFT-D3 em nossos cálculos. Para se alcançar os objetivos desse estudo, foram selecionados cinco substratos: (i) Ni(111), (ii) $\text{Pt}_{12}\text{Ni}_4/\text{Pt}_{12}\text{Ni}_4/\text{Ni}(111)$ (tensão compressiva), (iii) $\text{Pt}_{16}/\text{Pt}_8\text{Ni}_8/\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$ (sem tensão), (iv) $\text{Pt}_{16}/\text{Pt}_8\text{Ni}_8/\text{Pt}(111)$ (tensão expansiva) e (v) Pt(111). Aqui são reportados dados dos estudos das fases *bulk fcc* da Pt, do Ni e da liga Pt_3Ni , bem como as propriedades estruturais e eletrônicas da superfície $\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$ sob efeitos de tensão expansiva e compressiva. Também são discutidos os aspectos estruturais acerca dos alcoóis estudados e como suas propriedades de adsorção variam de acordo com sua estrutura (tamanho da cadeia carbônica e número de $-\text{OH}$) e substrato onde está adsorvido, ao mesmo tempo que se evidencia os principais efeitos da adição das correções de vdW. Além disso, são apresentadas as mudanças que ocorrem nas propriedades eletrônicas mediante a adsorção através das diferenças nas densidades eletrônicas, função trabalho e cargas efetivas, o que contribui para o entendimento fundamental da interação de alcoóis com ligas de TM.

4.2 Construção das configurações atômicas para os substratos Pt_3Ni

Os volumes de equilíbrio, e consequentemente os parâmetros de rede, para as fases *bulk fcc* de Pt e Ni foram obtidos pela minimização do tensor de estresse. O mesmo procedimento foi aplicado para a liga Pt_3Ni com estrutura *fcc* L1_2 , onde os átomos de Ni ocupam os vértices da célula unitária enquanto os átomos de Pt ocupam as faces. Posteriormente, as superfícies foram modeladas utilizando o modelo de *slab* (ver Apêndice A) com os respectivos parâmetros de rede de cada sistema. Neste trabalho, as superfícies contêm células unitárias (4×4) com 5 camadas que são separadas por uma região de vácuo de 20 Å.

A fim de compreender melhor como a formação da liga e os efeitos de tensão alteram as propriedades de adsorção dos alcoóis sobre a superfície $\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$, foram construídos três substratos Pt_3Ni pela adsorção de uma bicamada $\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$ sobre três camadas dos

substratos Ni(111), Pt₃Ni(111) e Pt(111). Por exemplo, como Ni(111) (Pt(111)) tem o parâmetro de rede menor (maior) que o apresentado pela liga Pt₃Ni(111), espera-se que a bicamada de cada respectiva liga esteja sobre tensão compressiva (expansiva), resultando em distintas propriedades estruturais e, portanto, eletrônicas. Apesar de ter uma entalpia de mistura favorável,¹⁷² é bem estabelecido experimentalmente que nanopartículas de ligas PtNi formam uma camada superficial rica em Pt, comumente referida como "Pt-skin", quando submetidas ao aquecimento, comum em processos de têmpera.^{168–171} Portanto, para cada substrato Pt₃Ni, foram montadas diversas configurações trocando sistematicamente átomos de Ni da superfície por átomos de Pt da subsuperfície para mimetizar a formação da Pt-skin na superfície. Também se considerou a agregação de átomos de Ni para formação de ilhas na superfície dos substratos, visto que a incidência de tensão pode induzir a segregação em ligas.^{173–175} Essas configurações são mostradas no Apêndice C, em conjunto com suas energias totais relativas às configurações de menor energia. Para os estudos de adsorção, escolheram-se as configurações de menor energia para cada sistema, que foram nomeadas/rotuladas de acordo com a composição das duas camadas mais externas: (i) Ni(111), (ii) Pt₁₂Ni₄/Pt₁₂Ni₄/Ni(111), (iii) Pt₁₆/Pt₈Ni₈/Pt₃Ni(111), (iv) Pt₁₆/Pt₈Ni₈/Pt(111) e (v) Pt(111).

4.3 Substratos Ni(111), Pt(111) e Pt₃Ni(111): Propriedades de *bulk* e superfície

A partir do estudo dos sistemas *bulk*, evidenciou-se que os parâmetros de rede PBE para o Ni (3,52 Å), Pt (3,97 Å) e Pt₃Ni (3,87 Å) apresentam boa concordância com os respectivos resultados experimentais, nomeadamente, 3,52 Å,¹⁰⁸ 3,92 Å¹⁰⁸ e 3,85 Å,¹⁷⁶ *i.e.*, os erros relativos são menores que 1,30 %. Embora melhore o resultado para Pt ($a_0^{\text{PBE+D3}} = 3,92 \text{ Å}$), o funcional PBE+D3 subestima levemente os parâmetros de rede para o Ni ($a_0^{\text{PBE+D3}} = 3,48 \text{ Å}$) e Pt₃Ni ($a_0^{\text{PBE+D3}} = 3,83 \text{ Å}$) por 1,13 % e 0,52 %, respectivamente, devido a inclusão das forças atrativas de London. De acordo com a lei de Vegard,¹⁷⁷ para uma liga binária, o parâmetro de rede Pt₃Ni pode ser dado pela seguinte relação,

$$a_0^{\text{Pt}_3\text{Ni}} = (1 - x_{\text{Ni}})a_0^{\text{Pt}} + x_{\text{Ni}}a_0^{\text{Ni}} , \quad (4.1)$$

onde x_{Ni} é a fração molar de Ni, a_0^{Pt} e a_0^{Ni} são respectivamente os parâmetros de rede *fcc* da Pt e do Ni. Utilizando os valores de parâmetro de rede PBE e PBE+D3 calculados, a lei de Vegard prediz valores muito próximos dos calculados, *e.g.*, $a_0^{\text{Pt}_3\text{Ni}}(\text{PBE}) = 3,85 \text{ Å}$ e $a_0^{\text{Pt}_3\text{Ni}}(\text{PBE+D3}) = 3,81 \text{ Å}$, que podem ser explicados pela compensação de erros devido à não idealidade da liga Pt₃Ni como solução e à diferença entre os parâmetros de rede dos metais constituintes.

Utilizando os valores dos parâmetros de rede, é possível estimar o valor teórico da

tensão nas bicamadas de Pt₃Ni(111) sobre substratos Pt(111) e Ni(111), isto é, os sistemas Pt₃Ni(111) que estão sob tensão expansiva e compressiva, respectivamente. Para isso, calcula-se a diferença relativa, γ (em %), entre o parâmetro de rede da Pt₃Ni e do substrato sobre o qual a bicamada está adsorvida, *e.g.*, dos sistemas *bulk* Pt e Ni, como se segue:

$$\gamma = 100 \left(\frac{a_0^{\text{Pt ou Ni}} - a_0^{\text{Pt}_3\text{Ni}}}{a_0^{\text{Pt}_3\text{Ni}}} \right) . \quad (4.2)$$

Naturalmente, valores negativos (positivos) de γ indicam uma tensão compressiva (expansiva). Utilizando os valores de a_0 apresentados no parágrafo anterior, estimou-se uma tensão teórica de -9% e 3% atuando na bicamada de Pt₃Ni(111) adsorvida sobre substratos Ni(111) e Pt(111), respectivamente. As perturbações promovidas por esses efeitos de tensão foram responsáveis por mudanças significativas nas propriedades e tendências de relaxação da bicamada de Pt₃Ni(111), que serão discutidas a seguir.

A partir da Figura 4.1, pode-se observar que as estruturas de menor energia para os substratos Pt₁₆/Pt₈Ni₈/Pt₃Ni(111) e Pt₁₆/Pt₈Ni₈/Pt(111) apresentam uma superfície rica em Pt, o que está em acordo com o comportamento segregativo da Pt em nanopartículas recozidas de Pt₃Ni.^{168–171} Para compreender essa tendência, foram calculados a energia de superfície e o raio atômico para as superfícies puras, que são propriedades-chave conhecidas por determinar o padrão de segregação superficial em ligas de TM.^{178,179} Observou-se que Pt(111) tem uma energia de superfície (0,63 eV/átomo) levemente menor que o valor apresentado pela superfície Ni(111) (0,64 eV/átomo) o que favoreceria a segregação da Pt pois o componente da liga que possui menor energia de superfície tende ocupar a superfície. Adicionalmente, os respectivos raios atômicos do Ni e Pt são 1,24 Å e 1,40 Å, o que também suporta esses resultados já que a segregação dos átomos de Pt (maiores) para a superfície reduz a tensão dentro da liga e diminui a energia total do sistema.¹⁶⁵ Para quantificar o ganho de estabilidade causado pela segregação de Pt, calculou-se a energia de segregação por átomo de Pt para os substratos Pt₁₆/Pt₈Ni₈/Pt₃Ni(111) e Pt₁₆/Pt₈Ni₈/Pt(111), *e.g.*, $-0,42$ eV e $-0,54$ eV, respectivamente, que se apresenta maior para o último devido ao seu maior parâmetro de rede, que alivia a tensão compressiva sobre a camada de Pt.

Por outro lado, devido à intensa tensão compressiva no substrato Pt₁₂Ni₄/Pt₁₂Ni₄/Ni(111), sua estrutura de menor energia apresenta a formação de ilhas de Ni em uma superfície substancialmente corrugada, isto é, a superfície se corruga para reduzir a tensão, enquanto os átomos de Ni se agrupam a fim de preservar o empacotamento do substrato Ni(111). Análises usando microscópio de tunelamento por varredura em sistemas Pt-Ni-Pt(111) recozidos mostraram a formação de pequenas estruturas "*wormlike*" em sua superfície, que foi atribuída à tensão compressiva causada pela camada de Ni na subsuperfície, demonstrando efeito da modificação estrutural.¹⁸¹ Embora os autores¹⁸¹ não tenham observado formação de ilhas de Ni superficiais, o que é compreensível tendo em vista a diferença na composição de seu sistema, esse estudo

Figura 4.1 – Vista topo e lateral dos substratos Ni(111), Pt₁₂Ni₄/Pt₁₂Ni₄/Ni(111), Pt₁₆/Pt₈Ni₈/Pt₃Ni(111), Pt₁₆/Pt₈Ni₈/Pt(111) e Pt(111) usando uma célula unitária (4×4), onde os átomos de Ni e Pt estão indicados em amarelo e cinza, respectivamente. As cargas efetivas de Bader (em *e*) para os átomos da superfície estão indicados. Figura adaptada de Costa-Amaral *et al.*¹⁸⁰ com permissão da PCCP Owner Societies.

demonstra como a tensão de apenas uma camada de Ni pode modificar substancialmente a estrutura da superfície. De uma perspectiva de modelagem, Pt₁₂Ni₄/Pt₁₂Ni₄/Ni(111) é especialmente interessante por conta da presença de sítios de baixa coordenação na superfície, que estão relacionados com a melhora da atividade catalítica na oxidação de alcoóis,^{135–137} enquanto é o único sistema de liga que apresenta sítios de adsorção de Ni. Para se obter um melhor entendimento acerca dos substratos estudados (Figura 4.1), foram calculados a relaxação do espaçamento entre as camadas mais externas, Δ_{12} , a função trabalho dos substratos, Φ , e o centro da banda *d* para os estados ocupados de *spin up* e *down*, $\varepsilon_d^{\text{up}}$ e $\varepsilon_d^{\text{down}}$, que estão sumarizados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Propriedades estruturais e eletrônicas dos substratos Ni(111), Pt₁₂Ni₄/Pt₁₂Ni₄/Ni(111), Pt₁₆/Pt₈Ni₈/Pt₃Ni(111), Pt₁₆/Pt₈Ni₈/Pt(111) e Pt(111). A relaxação do espaçamento entre as duas camadas superiores, Δ_{12} (em %), função trabalho do substrato, Φ (em eV), e o valor médio do centro da banda *d* dos estados ocupados *up* e *down* dos átomos da superfície, $\varepsilon_d^{\text{up}}$ e $\varepsilon_d^{\text{down}}$ (em eV), respectivamente.

Substrato	PBE				PBE+D3			
	Δ_{12}	Φ	$\varepsilon_d^{\text{up}}$	$\varepsilon_d^{\text{down}}$	Δ_{12}	Φ	$\varepsilon_d^{\text{up}}$	$\varepsilon_d^{\text{down}}$
Ni(111)	−1,61	5,03	−1,91	−1,49	−0,03	5,07	−1,93	−1,54
Pt ₁₂ Ni ₄ /Pt ₁₂ Ni ₄ /Ni(111)	31,39	5,32	−2,58	−2,52	32,24	5,31	−2,67	−2,61
Pt ₁₆ /Pt ₈ Ni ₈ /Pt ₃ Ni(111)	0,04	5,55	−2,77	−2,78	0,80	5,54	−2,92	−2,93
Pt ₁₆ /Pt ₈ Ni ₈ /Pt(111)	−4,82	5,49	−2,65	−2,66	−3,63	5,49	−2,78	−2,79
Pt(111)	0,72	5,67	−2,52	−2,52	2,02	5,69	−2,64	−2,64

Como mostrado na Tabela 4.1, a relaxação do espaçamento entre as camadas mais externas, Δ_{12} , para as superfícies Ni(111) e Pt(111) são −1,61 % e 0,72 %,

respectivamente, o que está de acordo com cálculos anteriores de DFT.^{145,152,182,183} Assim, junto com Pt₁₆/Pt₈Ni₈/Pt₃Ni(111) ($\Delta_{12} = 0,04\%$), estes substratos sofrem uma pequena relaxação de superfície. Todavia, os substratos sob tensão Pt₁₆/Pt₈Ni₈/Pt(111) e Pt₁₂Ni₄/Pt₁₂Ni₄/Ni(111) apresentam valores substanciais de Δ_{12} , *e.g.*, $-4,82\%$ e $31,39\%$, respectivamente. Isto se deve ao fato de que o sistema tende a preservar o volume do *slab*, portanto, ao se aplicar uma tensão expansiva, o sistema tende a diminuir o espaçamento entre as camadas ($\Delta_{12} < 0$), como observado para o sistema Pt₁₆/Pt₈Ni₈/Pt(111). Por outro lado, a tensão compressiva promove o aumento do espaçamento entre as camadas ($\Delta_{12} > 0$), caso do sistema Pt₁₂Ni₄/Pt₁₂Ni₄/Ni(111). A medida que é adicionada a correção de vdW, o comprimento de ligação dos átomos numa mesma camada diminui e, consequentemente, o espaçamento entre as camadas mais externas aumenta.

As funções trabalho, Φ , foram calculadas como a diferença entre o potencial eletrostático no meio da região de vácuo e a energia de Fermi de cada superfície. Observou-se que as funções trabalho calculadas para as superfícies puras Ni(111) (5,03 eV) e Pt(111) (5,67 eV) são bem próximas dos respectivos resultados experimentais 5,02 eV¹⁸⁴ e 5,85 eV.¹⁸⁵ Embora seja perceptível que Φ aumente com o conteúdo de Pt presente na superfície das ligas (Tabela 4.1), Φ não alcança o valor apresentado por Pt(111) devido às mudanças na densidade eletrônica causadas pelos átomos de Ni na subsuperfície. Como o centro da banda *d* da superfície, ε_d , pode correlacionar as propriedades eletrônicas dos substratos com as energias de ligação dos adsorbatos,^{153,154} calculou-se o valor médio de ε_d para os substratos estudados. Neste caso, Ni(111) possui um ε_d médio 0,82 eV mais próximo do nível de Fermi que o valor para Pt(111), enquanto as ligas apresentam valores que variam entre $-2,55$ eV e $-2,78$ eV, isto é, mais longe do nível de Fermi devido à formação de estados de menor energia provenientes da formação de ligações heteronucleares Pt–Ni, mais estáveis. Os resultados da análise de Bader mostram que ambas superfícies Ni(111) e Pt(111) são levemente carregadas negativamente devido ao acúmulo de carga próximo ao vácuo. Nos substratos Pt₃Ni, observou-se que os átomos de Ni transferem cerca de 0,04 *e* para cada átomo de Pt vizinho, o que é justificável pois a eletronegatividade da Pt (2.28) é maior que a do Ni (1.91).¹⁸⁶ Deste modo, por exemplo, há uma formação de sítios de adsorção aniônicos de Pt e catiônicos de Ni no substrato Pt₁₂Ni₄/Pt₁₂Ni₄/Ni(111), veja a Figura 4.1.

4.4 Metanol, etanol e glicerol em fase gasosa

Nesta seção são discutidos brevemente os aspectos dos alcoóis estudados, nomeadamente, metanol, etanol e glicerol em fase gasosa (Figura 4.2), que são de grande interesse para aplicações em células a combustível. O metanol é o álcool mais simples, consistindo apenas de um grupo metil ($-\text{CH}_3$) ligado a um grupo hidróxi ($-\text{OH}$), e possui apenas duas conformações: (i) alternada e (ii) eclipsada; sendo a primeira a conformação mais

estável.¹⁸⁷ O etanol difere do metanol pela sua cadeia carbônica que é composta por dois átomos de carbono, que formam o grupo etil ($-\text{CH}_2\text{CH}_3$), e apresenta duas conformações experimentalmente identificadas,^{188,189} a saber, gauche e trans, que diferem em energia por apenas 0,34 meV de acordo com cálculos DFT desta tese, isto é, os isômeros são quase degenerados. Por fim o glicerol, um poliálcool que possui três grupos hidróxi flexíveis ligados cada um a um carbono e que formam ligações de hidrogênio intramoleculares entre si, desempenhando um papel importante na energia nos mais de 120 isômeros conhecidos.¹⁵⁵

Figura 4.2 – Configurações DFT de menor energia para o metanol, etanol e glicerol em fase gasosa. Etanol é apresentado nas conformações trans e gauche, enquanto as conformações A e B do glicerol representam a conformação de menor energia em fase gasosa e adsorvida, respectivamente. Os átomos estão rotulados para facilitar a identificação das ligações e as energias totais relativas são dadas com respeito à conformação mais estável. Figura adaptada de Costa-Amaral *et al.*¹⁸⁰ com permissão da PCCP Owner Societies.

Para identificar as mudanças estruturais nas moléculas de adsorbato, foram calculados os comprimentos de ligação médios para O–H, O–C, C–H e C–C, rotulados como $d_{\text{O-H}}$, $d_{\text{O-C}}$, $d_{\text{C-H}}$ e $d_{\text{C-C}}$, respectivamente. Apesar das diferenças estruturais, como o tamanho da cadeia carbônica e o número de hidroxilas, na fase gasosa os três alcoóis apresentaram os mesmos valores médios de comprimento de ligação, por exemplo, $d_{\text{O-H}} = 0,97 \text{ \AA}$, $d_{\text{O-C}} = 1,43 \text{ \AA}$ e $d_{\text{C-H}} = 1,10 \text{ \AA}$, enquanto que $d_{\text{C-C}} = 1,52 \text{ \AA}$ para ambos etanol e glicerol. Estes resultados podem ser explicados pela estabilidade das ligações formadas

pela hibridização dos orbitais sp^3 cuja quebra constitui um grande desafio para a conversão catalítica de alcoóis em H₂ e CO.

4.5 Adsorção de alcoóis sobre os substratos Pt₃Ni(111)

Para o estudo de adsorção, foram selecionadas as conformações de menor energia para o metanol e etanol, *e.g.*, alternada e trans, respectivamente, enquanto que para o glicerol se adotou a estrutura reportada em trabalho anterior.¹⁴⁵ Essas conformações foram, então, usadas para construir diversas configurações de adsorção dos alcoóis, em um procedimento semelhante ao utilizado no Capítulo 3. Naturalmente, pelos sistemas Pt₃Ni terem composições mais complexas, um maior número de sítios de adsorção foram considerados, como por exemplo sítios Pt contendo um ou dois Ni vizinhos. Do mesmo modo, empregou-se o algoritmo de gradiente conjugado para as otimizações estruturais, enquanto que a correção D3 foi aplicada apenas às configurações de menor energia. Mais detalhes acerca dos parâmetros computacionais estão presentes no Apêndice A.

4.5.1 Configurações de menor energia

As configurações PBE e PBE+D3 de menor energia para o metanol, etanol e glicerol sobre Ni(111), Pt₁₂Ni₄/Pt₁₂Ni₄/Ni(111), Pt₁₆/Pt₈Ni₈/Pt₃Ni(111), Pt₁₆/Pt₈Ni₈/Pt(111) e Pt(111) são mostradas nas Figuras 4.3 e 4.4, respectivamente. A energia de adsorção, E_{ad} , dada abaixo de cada configuração, foi calculada como se segue,

$$E_{ad} = E_{tot}^{\text{álcool/substrato}} - E_{tot}^{\text{substrato}} - E_{tot}^{\text{álcool}}, \quad (4.3)$$

onde $E_{tot}^{\text{álcool/substrato}}$ é a energia total do sistema álcool/substrato, enquanto $E_{tot}^{\text{substrato}}$ e $E_{tot}^{\text{álcool}}$ são as energias totais do substrato limpo e da molécula de álcool em fase gasosa, respectivamente.

De maneira semelhante aos resultados obtidos no Capítulo 3,¹⁴⁵ notou-se uma clara tendência nas adsorções de metanol, etanol e glicerol sobre os substratos de superfícies não corrugadas, *e.g.*, estes alcoóis se ligam via átomo de oxigênio a um sítio *top* mantendo a cadeia carbônica orientada próxima à superfície, o que sugere que os átomos da cadeia carbônica também contribuem para a adsorção, em especial, os átomos de hidrogênio mais próximos dos substrato. Na adsorção de metanol e etanol, a ligação O–H permanece aproximadamente paralela à superfície, o que não acontece com o glicerol, cuja ligação permanece apontando para o oxigênio da próxima hidroxila a fim de manter a ligação de hidrogênio intramolecular. Para ambos os sistemas Pt₁₆/Pt₈Ni₈/Pt₃Ni(111) e Pt₁₆/Pt₈Ni₈/Pt(111), os alcoóis apresentam uma leve preferência de 24~55 meV por sítios Pt que se ligam a apenas um átomo de Ni, ou seja, os sítios que apresentam carga efetiva de Bader menos negativa. Além disso, para o substrato Pt₁₂Ni₄/Pt₁₂Ni₄/Ni(111),

Figura 4.3 – Configurações PBE de menor energia obtidas para a adsorção de metanol, etanol e glicerol sobre os substratos Ni(111), Pt₁₂Ni₄/Pt₁₂Ni₄/Ni(111), Pt₁₆/Pt₈Ni₈/Pt₃Ni(111), Pt₁₆/Pt₈Ni₈/Pt(111) e Pt(111). As energias de adsorção, E_{ad} , são dadas abaixo de cada configuração. Figura adaptada de Costa-Amaral *et al.*¹⁸⁰ com permissão da PCCP Owner Societies.

os alcoóis preferem se ligar com seu oxigênio aniônico à posição *top* dos sítios catiônicos Ni, assim, sugerindo que a interação álcool-TM possui uma forte contribuição Coulombiana.

4.5.2 Diferença de densidade eletrônica

Para compreender as mudanças que ocorrem na densidade eletrônica mediante a adsorção de alcoóis, calculou-se a diferença de densidade eletrônica, $\Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho^{\text{álcool/substrato}}(\mathbf{r}) - \rho^{\text{substrato}}(\mathbf{r}) - \rho^{\text{álcool}}(\mathbf{r})$. Nesta análise, foram tomadas as configurações de menor energia para cada cálculo, naturalmente, as densidades $\rho^{\text{substrato}}(\mathbf{r})$ e $\rho^{\text{álcool}}(\mathbf{r})$ correspondem aos sistemas isolados onde o arranjo atômico dos estados adsorvidos foi mantido. Os resultados PBE e PBE+D3 para a variação líquida de $\Delta\rho$ no eixo z , $\Delta\rho(z)$, que indica como ρ varia ao longo do *slab*, e a ilustração das isosuperfícies 3D são mostrados

Figura 4.4 – Configurações PBE+D3 de menor energia obtidas para a adsorção de metanol, etanol e glicerol sobre os substratos Ni(111), $\text{Pt}_{12}\text{Ni}_4/\text{Pt}_{12}\text{Ni}_4/\text{Ni}(111)$, $\text{Pt}_{16}/\text{Pt}_8\text{Ni}_8/\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$, $\text{Pt}_{16}/\text{Pt}_8\text{Ni}_8/\text{Pt}(111)$ e Pt(111). As energias de adsorção, E_{ad} , são dadas abaixo de cada configuração. Figura adaptada de Costa-Amaral *et al.*¹⁸⁰ com permissão da PCCP Owner Societies.

nas Figuras 4.5 e 4.6, respectivamente.

A partir da análise de $\Delta\rho(z)$, nota-se um aumento na densidade eletrônica na região entre o substrato e o álcool que pode estar relacionada com a magnitude da interação álcool-substrato, isto é, interações mais fortes são associadas com maiores concentrações de densidade eletrônica entre os sistemas ligantes. O acúmulo de ρ do álcool em direção ao substrato indica a formação de um momento de dipolo induzido com o lado negativo apontado em direção à superfície, o que contribui para diminuir a função trabalho do substrato, Tabela 4.2, como será mostrado na próxima seção. Além disso, da terceira camada mais externa para baixo, as mudanças na densidade eletrônica dos substratos é insignificante, em outras palavras, isso significa que a adsorção de alcoóis promove apenas perturbações locais.

Figura 4.5 – Resultados PBE para a diferença de densidade eletrônica após adsorção de metanol, etanol e glicerol sobre Ni(111), Pt₁₂Ni₄/Pt₁₂Ni₄/Ni(111), Pt₁₆/Pt₈Ni₈/Pt₃Ni(111), Pt₁₆/Pt₈Ni₈/Pt(111) e Pt(111) para as configurações de menor energia. Os painéis à esquerda apresentam a variação da densidade eletrônica no eixo z , $\Delta\rho(z)$, as linhas tracejadas vermelha e preta indicam, respectivamente, a posição (no eixo z) do O e TM (Pt ou Ni). Os painéis à direita apresentam as isosuperfícies ($0,0017 e \text{ \AA}^{-3}$) onde as regiões em amarelo e azul indicam acúmulo e depleção de densidade eletrônica, respectivamente. Figura adaptada de Costa-Amaral *et al.*¹⁸⁰ com permissão da PCCP Owner Societies.

A análise das isosuperfícies de $\Delta\rho$ revela que há depleção de densidade eletrônica nos estados d dos TM que são perpendiculares à superfície, enquanto que os estados d diagonais são ocupados. Este resultado sugere que parte da densidade eletrônica migra do estado d_{z^2} para os estados d_{xz} e d_{yz} a fim de minimizar a repulsão com a crescente densidade eletrônica entre a molécula e o substrato. Também é possível observar regiões de aumento de densidade eletrônica entre átomos de TM e hidrogênios mais próximos do substrato, como aqueles das ligações O1–H1 e C2–H4, como rotulado na Figura 4.2, o que sugere um papel importante das interações H–TM, em especial para o glicerol, que apresenta mais átomos de hidrogênio próximos a superfície. Embora não seja possível relacionar as isosuperfícies com alterações nos orbitais dos alcoóis, observou-se que $\Delta\rho$ dentro da molécula apresenta depleção de densidade eletrônica entre ligações atômicas, como as O–H e C–H, o que pode estar relacionado com o enfraquecimento destas ligações. Como uma tendência geral, as mudanças geométricas induzidas pelo funcional PBE+D3 ampliam as mudanças na densidade eletrônica quando comparadas com os resultados PBE, o que também inclui maiores concentrações de ρ entre os sistemas. Este resultado se correlaciona com as tendências observadas no Capítulo 3 para a DOS, *i.e.*, a aproximação entre os átomos das moléculas e substrato, induzida pela correção D3, promove uma maior perturbação nos seus estados eletrônicos.

Figura 4.6 – Resultados PBE+D3 para a diferença de densidade eletrônica após adsorção de metanol, etanol e glicerol sobre Ni(111), Pt₁₂Ni₄/Pt₁₂Ni₄/Ni(111), Pt₁₆/Pt₈Ni₈/Pt₃Ni(111), Pt₁₆/Pt₈Ni₈/Pt(111) e Pt(111) para as configurações de menor energia. Os painéis à esquerda apresentam a variação da densidade eletrônica no eixo z , $\Delta\rho(z)$, as linhas tracejadas vermelha e preta indicam, respectivamente, a posição (no eixo z) do O e TM (Pt ou Ni). Os painéis à direita apresentam as isosuperfícies ($0,0017 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$) onde as regiões em amarelo e azul indicam acúmulo e depleção de densidade eletrônica, respectivamente. Figura adaptada de Costa-Amaral *et al.*¹⁸⁰ com permissão da PCCP Owner Societies.

4.5.3 Mudança na função trabalho e transferência de carga

Para melhor entender os efeitos dos rearranjos na densidade eletrônica nos sistemas álcool-substrato, calculou-se a mudança da função trabalho devido à adsorção de alcoóis, $\Delta\Phi$, como

$$\Delta\Phi = \Phi^{\text{álcool/substrato}} - \Phi^{\text{substrato}}, \quad (4.4)$$

onde $\Phi^{\text{álcool/substrato}}$ e $\Phi^{\text{substrato}}$ são as funções trabalho dos sistemas álcool/substrato e substratos limpos, respectivamente. Na Tabela 4.2 estão contidos ambos resultados PBE e PBE+D3.

Os resultados demonstram que a função trabalho de todos os substratos reduz mediante adsorção de metanol, etanol ou glicerol, o que está em concordância com dados de estudos anteriores,^{54,56,57} contudo, é importante notar que nenhuma correlação direta entre a magnitude de $\Delta\Phi$ e a energia de adsorção ou tamanho dos alcoóis foi encontrada. Como mencionado anteriormente, a diminuição observada em Φ pode ser explicada pela formação de dipolos através do deslocamento de densidade eletrônica do álcool para o substrato e do interior do substrato para a região acima da superfície. No entanto, como dipolos possuem componentes vetoriais e alcoóis possuem estruturas complexas, nesse caso, não é simples encontrar uma relação quantitativa entre dipolo e $\Delta\Phi$.

Tabela 4.2 – Energia de adsorção, E_{ad} , em eV, mudança da função trabalho, $\Delta\Phi_{ad}$, devido à adsorção de metanol (*meOH*), etanol (*etOH*) e glicerol (*Gly*) em Ni(111), Pt₁₂Ni₄/Pt₁₂Ni₄/Ni(111), Pt₁₆/Pt₈Ni₈/Pt₃Ni(111), Pt₁₆/Pt₈Ni₈/Pt(111) e Pt(111), e a carga total efetiva da molécula adsorvida, ΔQ_{mol} .

Sistema	PBE			PBE+D3		
	E_{ad}	$\Delta\Phi$	ΔQ_{mol}	E_{ad}	$\Delta\Phi$	ΔQ_{mol}
<i>meOH</i> /Ni(111)	-0,32	-0,91	0,02	-0,70	-0,88	0,02
<i>meOH</i> /Pt ₁₂ Ni ₄ /Pt ₁₂ Ni ₄ /Ni(111)	-0,73	-0,68	0,05	-1,27	-0,63	0,05
<i>meOH</i> /Pt ₁₆ /Pt ₈ Ni ₈ /Pt ₃ Ni(111)	-0,21	-0,81	0,09	-0,63	-0,78	0,10
<i>meOH</i> /Pt ₁₆ /Pt ₈ Ni ₈ /Pt(111)	-0,27	-0,75	0,09	-0,67	-0,76	0,10
<i>meOH</i> /Pt(111)	-0,32	-0,79	0,12	-0,74	-0,80	0,11
<i>etOH</i> /Ni(111)	-0,31	-0,99	0,02	-0,88	-0,97	0,01
<i>etOH</i> /Pt ₁₂ Ni ₄ /Pt ₁₂ Ni ₄ /Ni(111)	-0,74	-0,86	0,05	-1,38	-0,76	0,03
<i>etOH</i> /Pt ₁₆ /Pt ₈ Ni ₈ /Pt ₃ Ni(111)	-0,22	-0,82	0,09	-0,79	-0,82	0,10
<i>etOH</i> /Pt ₁₆ /Pt ₈ Ni ₈ /Pt(111)	-0,28	-0,84	0,10	-0,83	-0,81	0,10
<i>etOH</i> /Pt(111)	-0,33	-0,83	0,12	-0,90	-0,82	0,12
<i>Gly</i> /Ni(111)	-0,41	-0,54	0,02	-1,23	-0,57	0,02
<i>Gly</i> /Pt ₁₂ Ni ₄ /Pt ₁₂ Ni ₄ /Ni(111)	-0,81	-1,18	0,07	-1,68	-1,10	0,06
<i>Gly</i> /Pt ₁₆ /Pt ₈ Ni ₈ /Pt ₃ Ni(111)	-0,31	-0,52	0,11	-1,22	-0,57	0,14
<i>Gly</i> /Pt ₁₆ /Pt ₈ Ni ₈ /Pt(111)	-0,38	-0,58	0,13	-1,27	-0,59	0,14
<i>Gly</i> /Pt(111)	-0,44	-0,63	0,17	-1,37	-0,68	0,18

A fim de avaliar a transferência de carga devido à adsorção de metanol, etanol e glicerol, foi realizada a análise de carga de Bader para obter a carga efetiva de cada átomo, $Q_{eff} = Z_{val} - Q_{Bader}$, onde Z_{val} é a carga total dos elétrons de valência (1, 4, 6, 10 e 10 e para H, C, O, Ni e Pt, respectivamente). Da carga efetiva atômica, Q_{eff} , calculou-se a carga líquida transferida entre os alcoóis e os substratos, ΔQ_{mol} , cujos resultados estão sumarizados na Tabela 4.2. Como se pode notar, os alcoóis transferem de 0,02 e a 0,17 e (PBE) e de 0,01 e a 0,18 e (PBE+D3) para os substratos que, em conjunto com a formação de dipolo, contribui parcialmente para a redução da função trabalho. Além disso, esse resultado se relaciona com os valores negativos de $\Delta\rho(z)$, Figura 4.5, acima da linha vermelha, onde a maior parte da molécula está localizada. A magnitude da carga transferida é maior para os substratos ricos em Pt do que para o Ni(111) e Pt₁₂Ni₄/Pt₁₂Ni₄/Ni(111), em outras palavras, a transferência de carga para o substrato aumenta com o conteúdo de Pt na superfície, o que pode ser explicado pela maior eletronegatividade da Pt.

Foram calculadas também as cargas efetivas médias para cada espécie atômica após a interação, por exemplo, oxigênio, carbono, hidrogênios, que foram separados em ligados a O, Q^{H^O} , em ligados a C, Q^{H^C} , e os TM (Ni ou Pt), separados em sítio de adsorção, Q^{TM^O} , e os átomos remanescentes da primeira camada, Q^{TM} , nomenclatura semelhante à utilizada no Capítulo 3. Os resultados PBE+D3 estão sumarizados na Tabela 4.3, enquanto que os resultados PBE estão disponíveis no Apêndice C devido à sua similaridade

com os resultados contendo a correção de vdW. Como encontrado em estudos anteriores,¹⁴⁵ após a adsorção, a carga positiva média dos átomos de C diminuem por cerca de 0,02 e até 0,12 e , isto é, os átomos de C recebem carga, o que pode estar relacionado com o estiramento/enfraquecimento das ligações C–O após a adsorção, observado nas análises estruturais que serão abordadas adiante. Por outro lado, os hidrogênios ligados aos carbonos, H^C, perdem de 0,02 e até 0,05 e , o que indica que a maior parte da carga transferida do adsorbato para o substrato vem dos H^C, especialmente aqueles mais próximos à superfície, como se pode observar na forte depleção de densidade eletrônica nesses átomos, Figura 4.5. Adicionalmente, o átomo de TM diretamente abaixo do O ligante se torna catiônico ou ainda mais catiônico, pela perda de 0,13 e até 0,18 e para átomos TM na vizinhança, por exemplo, a carga efetiva do Ni mais próximo ao O vai de 0,27 e para 0,41 e no substrato Pt₁₂Ni₄/Pt₁₂Ni₄/Ni(111). Este comportamento foi anteriormente observado após adsorção de metanol em Pt₃Ni(111)⁵⁷ e, mais recentemente, de glicerol em Pt_n/Pt(111),¹⁴⁵ sugerindo que a polarização da superfície após interação deve ser uma tendência geral em sistemas metálicos.

Tabela 4.3 – Resultados PBE+D3 para a carga efetiva média, Q (em e), dos átomos C, O, H, e TM (Ni ou Pt) para metanol (*meOH*), etanol (*etOH*) e glicerol (*Gly*) adsorvido sobre os substratos Ni(111), Pt₁₂Ni₄/Pt₁₂Ni₄/Ni(111), Pt₁₆/Pt₈Ni₈/Pt₃Ni(111), Pt₁₆/Pt₈Ni₈/Pt(111) e Pt(111). Os hidrogênios foram separados em dois grupos: os ligados a oxigênio, $Q^{\text{H}^{\text{O}}}$, e os ligados a carbono, $Q^{\text{H}^{\text{C}}}$; enquanto que os átomos de TM (Ni ou Pt) foram separados em sítio de adsorção, $Q^{\text{TM}^{\text{O}}}$, e nos átomos remanescentes da primeira camada, Q^{TM} .

Sistema	Q^{C}	Q^{O}	$Q^{\text{H}^{\text{C}}}$	$Q^{\text{H}^{\text{O}}}$	Q^{TM}	$Q^{\text{TM}^{\text{O}}}$
<i>meOH</i>	0,49	-1,09	0,01	0,58		
<i>meOH</i> /Ni(111)	0,39	-1,11	0,04	0,61	-0,04	0,15
<i>meOH</i> /Pt ₁₂ Ni ₄ /Pt ₁₂ Ni ₄ /Ni(111)	0,41	-1,11	0,04	0,62	-0,06	0,40
<i>meOH</i> /Pt ₁₆ /Pt ₈ Ni ₈ /Pt ₃ Ni(111)	0,40	-1,06	0,05	0,61	-0,13	0,05
<i>meOH</i> /Pt ₁₆ /Pt ₈ Ni ₈ /Pt(111)	0,40	-1,06	0,05	0,61	-0,13	0,05
<i>meOH</i> /Pt(111)	0,37	-1,05	0,06	0,61	-0,06	0,10
<i>etOH</i>	0,25	-1,10	0,00	0,59		
<i>etOH</i> /Ni(111)	0,21	-1,10	0,02	0,60	-0,04	0,15
<i>etOH</i> /Pt ₁₂ Ni ₄ /Pt ₁₂ Ni ₄ /Ni(111)	0,22	-1,10	0,02	0,61	-0,06	0,39
<i>etOH</i> /Pt ₁₆ /Pt ₈ Ni ₈ /Pt ₃ Ni(111)	0,22	-1,06	0,02	0,61	-0,13	0,05
<i>etOH</i> /Pt ₁₆ /Pt ₈ Ni ₈ /Pt(111)	0,21	-1,05	0,03	0,61	-0,13	0,04
<i>etOH</i> /Pt(111)	0,20	-1,04	0,03	0,61	-0,06	0,10
<i>Gly</i>	0,49	-1,11	0,01	0,60		
<i>Gly</i> /Ni(111)	0,46	-1,12	0,03	0,61	-0,04	0,16
<i>Gly</i> /Pt ₁₂ Ni ₄ /Pt ₁₂ Ni ₄ /Ni(111)	0,44	-1,10	0,04	0,62	-0,06	0,39
<i>Gly</i> /Pt ₁₆ /Pt ₈ Ni ₈ /Pt ₃ Ni(111)	0,47	-1,10	0,03	0,61	-0,13	0,02
<i>Gly</i> /Pt ₁₆ /Pt ₈ Ni ₈ /Pt(111)	0,47	-1,09	0,04	0,61	-0,14	0,04
<i>Gly</i> /Pt(111)	0,46	-1,09	0,05	0,61	-0,07	0,09

4.5.4 Parâmetros de equilíbrio

A fim de obter uma descrição quantitativa das estruturas de adsorção dos alcoóis, foram calculadas as distâncias mínimas de equilíbrio entre os átomos dos alcoóis e substratos. Também foram obtidos os valores do ângulo que a cadeia carbônica de cada álcool faz com o vetor normal à superfície. Esses parâmetros estruturais estão definidos na Figura 4.7, enquanto seus resultados PBE+D3 estão contidos na Tabela 4.4; os resultados PBE estão disponíveis no Apêndice C. No caso do metanol, foi usado o ângulo entre a ligação C–O e o vetor normal à superfície. Os resultados mostram que o comprimento de ligação O–TM, que diz respeito à principal interação entre alcoóis e TM, é 0,17 Å mais curto no Ni(111) que na Pt(111), o que se correlaciona bem com o fato do Ni possuir um raio 0,16 Å menor que a Pt. Como se pode observar na Tabela 4.4, as distâncias O–Pt são maiores para as ligas, exceto para o sistema Pt₁₂Ni₄/Pt₁₂Ni₄/Ni(111) que possui $d_{\text{O-TM}}$ variando de 2,01 até 2,05 Å, o que indica uma interação mais forte dos alcoóis com esse substrato. Embora os oxigênios das ligações O–TM sejam os átomos mais próximos do substrato, os valores dos parâmetros $d_{\text{H}^{\text{O}}-\text{TM}}$ e $d_{\text{H}^{\text{C}}-\text{TM}}$, em particular para o etanol e o glicerol, estão abaixo de 3,00 Å, *i.e.*, esses hidrogênios estão próximos o suficiente para contribuir significativamente para as energias de adsorção.

Figura 4.7 – Parâmetros estruturais usados para representar a adsorção de metanol, etanol e glicerol sobre os substratos Pt₃Ni, nomeadamente, as distâncias mais curtas entre os átomos O, C, H^C, e H^O do adsorbato e os átomos TM (= Ni ou Pt) do substrato, $d_{\text{O-TM}}$, $d_{\text{C-TM}}$, $d_{\text{H}^{\text{C}}-\text{TM}}$, $d_{\text{H}^{\text{O}}-\text{TM}}$, respectivamente, e a orientação relativa dos alcoóis com respeito à superfície, que é definida pelo ângulo entre o vetor normal à superfície e uma linha imaginária que conecta os carbonos terminais, $\alpha_{\text{CC}\perp}$. Para o metanol, foi utilizado o ângulo entre a ligação C–O e o vetor normal. Figura adaptada de Costa-Amaral *et al.*¹⁸⁰ com permissão da PCCP Owner Societies.

Ao comparar os valores dos parâmetros estruturais entre os alcoóis, nota-se que $d_{\text{O-TM}}$ aumenta levemente com o tamanho do álcool, devido provavelmente ao aumento na repulsão estérica, enquanto $d_{\text{H}^{\text{C}}-\text{TM}}$ diminuem porque a flexibilidade de uma cadeia carbônica maior permite que os átomos de H permaneçam mais próximos e, conseqüentemente, interajam mais fortemente com a superfície. As distâncias mínimas de ligação C–TM, $d_{\text{C-TM}}$,

seguem a mesma tendência que d_{O-TM} para o metanol e o etanol pois, nesses casos, o carbono mais próximo do substrato é aquele ligado ao grupo hidróxi que interage com a superfície, enquanto que para o glicerol é o carbono central que fica mais próximo à superfície. A adição da correção de vdW aumentou $\alpha_{CC\perp}$ por até 5°, que se traduz aos alcoóis adsorvendo mais paralelamente à superfície ($\alpha_{CC\perp} = 90^\circ$ significa totalmente paralelo) e, portanto, nota-se uma diminuição geral nas distâncias de equilíbrio devido às forças atrativas de London.

Tabela 4.4 – Parâmetros estruturais PBE+D3 para a adsorção de metanol (*meOH*), etanol (*etOH*) e glicerol (*Gly*) sobre os substratos Ni(111), Pt₁₂Ni₄/Pt₁₂Ni₄/Ni(111), Pt₁₆/Pt₈Ni₈/Pt₃Ni(111), Pt₁₆/Pt₈Ni₈/Pt(111) e Pt(111). Distâncias mínimas de equilíbrio (em Å) entre os átomos O, C, H^C e H^O do adsorbato e os átomos TM (= Ni ou Pt) do substrato, d_{O-TM} , d_{C-TM} , d_{H^C-TM} e d_{H^O-TM} , respectivamente. Adicionalmente, o ângulo entre o vetor normal a superfície e uma linha imaginária que conecta os carbonos terminais, $\alpha_{CC\perp}$, em graus.

Sistema	d_{O-TM}	d_{C-TM}	d_{H^C-TM}	d_{H^O-TM}	$\alpha_{CC\perp}$
<i>meOH</i> /Ni(111)	2,12	3,08	2,83	2,49	56,79
<i>meOH</i> /Pt ₁₂ Ni ₄ /Pt ₁₂ Ni ₄ /Ni(111)	2,00	2,96	3,11	2,41	54,61
<i>meOH</i> /Pt ₁₆ /Pt ₈ Ni ₈ /Pt ₃ Ni(111)	2,37	3,27	3,08	2,67	58,62
<i>meOH</i> /Pt ₁₆ /Pt ₈ Ni ₈ /Pt(111)	2,33	3,28	3,03	2,65	57,03
<i>meOH</i> /Pt(111)	2,29	3,25	2,92	2,61	57,21
<i>etOH</i> /Ni(111)	2,12	3,14	2,39	2,44	82,30
<i>etOH</i> /Pt ₁₂ Ni ₄ /Pt ₁₂ Ni ₄ /Ni(111)	2,13	3,15	2,50	2,49	70,57
<i>etOH</i> /Pt ₁₆ /Pt ₈ Ni ₈ /Pt ₃ Ni(111)	2,38	3,31	2,61	2,62	79,22
<i>etOH</i> /Pt ₁₆ /Pt ₈ Ni ₈ /Pt(111)	2,34	3,27	2,50	2,60	81,87
<i>etOH</i> /Pt(111)	2,29	3,26	2,72	2,55	77,85
<i>Gly</i> /Ni(111)	2,14	3,06	1,96	2,59	77,39
<i>Gly</i> /Pt ₁₂ Ni ₄ /Pt ₁₂ Ni ₄ /Ni(111)	2,05	3,03	2,04	2,43	69,78
<i>Gly</i> /Pt ₁₆ /Pt ₈ Ni ₈ /Pt ₃ Ni(111)	2,47	3,12	1,97	2,86	80,75
<i>Gly</i> /Pt ₁₆ /Pt ₈ Ni ₈ /Pt(111)	2,37	3,10	1,96	2,79	79,98
<i>Gly</i> /Pt(111)	2,33	3,07	1,91	2,72	80,23

Durante a interação entre molécula e substrato, os rearranjos da densidade eletrônica alteram a estrutura do adsorbato, tal processo, que pode tanto favorecer quanto prejudicar a quebra das ligações internas, constitui um dos princípios da catálise. Para entender como a estrutura dos alcoóis muda mediante a adsorção, foram calculados os comprimentos de ligação intramolecular de equilíbrio para ambas as fases gasosa e adsorvida do metanol, etanol e glicerol. Devido ao grande número de parâmetros estruturais, especialmente para o glicerol, aqui se discutem apenas as tendências gerais dos parâmetros PBE+D3 que mais variaram, estes últimos se encontram sumarizados na Tabela 4.5. As ligações internas foram identificadas de acordo com as numerações dos átomos das moléculas, ilustradas na Figura 4.2, por exemplo, $\Delta d^{C^1-C^2}$ diz respeito à ligação C1–C2. No Apêndice C estão contidos os dados completos sobre as mudanças nas ligações internas das moléculas adsorvidas.

Tabela 4.5 – Resultados PBE+D3 para mudanças no comprimento de ligação (em %), relativas à fase gasosa, do metanol (*meOH*), etanol (*etOH*) e glicerol (*Gly*) quando adsorvidos sobre Ni(111), Pt₁₂Ni₄/Pt₁₂Ni₄/Ni(111), Pt₁₆/Pt₈Ni₈/Pt₃Ni(111), Pt₁₆/Pt₈Ni₈/Pt(111) e Pt(111). As mudanças mais significativas estão relacionadas com as ligações O1–H1, C1–O1, C1–C2 e C2–H4, Figura 4.2, e estão rotuladas como $\Delta d^{O^1-H^1}$, $\Delta d^{C^1-O^1}$, $\Delta d^{C^1-C^2}$ e $\Delta d^{C^2-H^4}$, respectivamente.

Sistema	$\Delta d^{O^1-H^1}$	$\Delta d^{C^1-O^1}$	$\Delta d^{C^1-C^2}$	$\Delta d^{C^2-H^4}$
<i>meOH</i> /Ni(111)	0,90	1,36		
<i>meOH</i> /Pt ₁₂ Ni ₄ /Pt ₁₂ Ni ₄ /Ni(111)	1,62	1,58		
<i>meOH</i> /Pt ₁₆ /Pt ₈ Ni ₈ /Pt ₃ Ni(111)	0,82	1,22		
<i>meOH</i> /Pt ₁₆ /Pt ₈ Ni ₈ /Pt(111)	0,91	1,29		
<i>meOH</i> /Pt(111)	0,89	1,48		
<i>etOH</i> /Ni(111)	0,96	1,64	–0,51	0,72
<i>etOH</i> /Pt ₁₂ Ni ₄ /Pt ₁₂ Ni ₄ /Ni(111)	1,89	1,72	–0,40	0,47
<i>etOH</i> /Pt ₁₆ /Pt ₈ Ni ₈ /Pt ₃ Ni(111)	1,05	1,51	–0,47	0,48
<i>etOH</i> /Pt ₁₆ /Pt ₈ Ni ₈ /Pt(111)	1,07	1,65	–0,53	0,63
<i>etOH</i> /Pt(111)	1,35	1,91	–0,58	0,35
<i>Gly</i> /Ni(111)	0,51	2,07	–0,81	2,40
<i>Gly</i> /Pt ₁₂ Ni ₄ /Pt ₁₂ Ni ₄ /Ni(111)	0,57	1,89	–0,59	1,12
<i>Gly</i> /Pt ₁₆ /Pt ₈ Ni ₈ /Pt ₃ Ni(111)	0,47	1,37	–0,78	3,82
<i>Gly</i> /Pt ₁₆ /Pt ₈ Ni ₈ /Pt(111)	0,55	1,90	–0,87	3,83
<i>Gly</i> /Pt(111)	0,70	1,98	–0,94	4,54

Após adsorção, houve um estiramento/enfraquecimento das ligações C–O e O–H em cada álcool, resultado que se correlaciona com as análises de $\Delta\rho$ sugerindo que o oxigênio desloca densidade eletrônica das ligações C–O e O–H para se ligar ao substrato. Também foi observado que a maior parte das ligações C–H se contrai ou apresenta mudanças pouco significantes exceto para a ligação C2–H4, que correspondem aos átomos de H mais próximos às superfícies, ver d_{HC-TM} (Tabela 4.4), e apresentam valores de $\Delta d^{C^2-H^4}$ que variam de 0,21 até 0,52 % (etanol) e de 1,04 até 4,05 % (glicerol). Os resultados também sugerem que a quebra do etanol e do glicerol em fragmentos menores como um primeiro passo é improvável porque os valores de $\Delta d^{C^1-C^2}$ indicam um fortalecimento das ligações C–C mediante a adsorção. Estes dados estão de acordo com resultados anteriores de DFT^{52,58,131,133} sugerindo que a desidrogenação de alcoóis precede a quebra das ligações C–C e C–O. Como esperado, a magnitude de Δd aumenta a medida que o álcool adsorve mais próximo da superfície, por exemplo, quanto mais curtas são as distâncias d_{O-TM} e d_{HC-TM} , maiores serão os valores de Δd para as ligações O1–H1, C1–O1 e C2–H4. Contudo, essa tendência se torna menos clara para o glicerol devido à presença de múltiplos grupos hidróxi. Consequentemente, ao se incluir a correção D3, que aproxima molécula e substrato, maiores valores de Δd são obtidos, o que significa que há uma maior perturbação dentro da estrutura dos adsorbatos.

4.5.5 Energia de adsorção

Para entender melhor o papel da estrutura dos alcoóis e substratos na magnitude de suas interações, calculou-se conforme a equação 4.3 a energia de adsorção, E_{ad} . Os resultados PBE e PBE+D3 estão contidos na Tabela 4.2 e dados abaixo de cada configuração nas Figuras 4.3 e 4.4, respectivamente.

Os resultados mostram que a energia de ligação dos alcoóis aumenta na seguinte ordem: Pt₁₆/Pt₈Ni₈/Pt₃Ni(111) < Pt₁₆/Pt₈Ni₈/Pt(111) < Ni(111) < Pt(111) < Pt₁₂Ni₄/Pt₁₂Ni₄/Ni(111), o que se correlaciona muito bem com as distâncias de ligação O–Pt, isto é, menores valores de d_{O-TM} implicam em adsorções mais fortes, para os sistemas estudados. Para explicar essa tendência, é possível relacionar a energia de adsorção com algumas propriedades como por exemplo o centro da banda d , ε_d , o número de coordenação, e a carga efetiva dos sítios de adsorção. Contudo, como ε_d está relacionado com o número de coordenação, *e.g.*, ε_d se move em direção ao nível de Fermi conforme o número de coordenação diminui,¹⁴⁵ o uso de ambas propriedades seria redundante. Ao se comparar ε_d (Tabela 4.1) com os valores de E_{ad} , observa-se que o centro da banda d se correlaciona com a energia de adsorção para os casos em que os alcoóis se ligam ao sítio de Pt, isto é, a interação álcool-substrato enfraquece à medida que ε_d se afasta da energia de Fermi. Este resultado, que os alcoóis se ligam mais fracamente aos sistemas Pt₁₆/Pt₈Ni₈/Pt₃Ni(111) e Pt₁₆/Pt₈Ni₈/Pt(111), correlaciona-se bem com estudos experimentais mostrando que ligas Pt₃Ni são cataliticamente mais ativas que Pt(111) para reações onde a dessorção de espécies é uma etapa limitante de reação, como na reação de redução do oxigênio.^{169–171,190}

Todavia, o modelo da banda d de Hammer e Nørskov^{153,154} não pode ser aplicado para todos os substratos pois Ni(111), que possui o ε_d mais próximo do nível de Fermi, está associado com menores energias de adsorção do que a Pt(111). Além disso, as maiores energias de adsorção estão associadas ao substrato Pt₁₂Ni₄/Pt₁₂Ni₄/Ni(111), o que pode ser explicado pela interação atrativa mais forte entre o O aniônico dos alcoóis e os sítios catiônicos de Ni presentes na superfície, indicando que a componente Coulombiana da interação é um fator preponderante na determinação de ambos o sítio de adsorção e a magnitude de E_{ad} . Deste modo, baseado na relação entre a interação álcool-substrato e a atividade catalítica para a eletro-oxidação do glicerol,^{21,39} pode-se estimar que materiais com a estrutura Pt₁₂Ni₄/Pt₁₂Ni₄/Ni(111) seriam mais suscetíveis ao envenenamento por CO, levando ao uso de elevados sobrepotenciais para a remoção do mesmo, enquanto que as ligas Pt₃Ni contendo a Pt-*skin* provavelmente apresentariam, pelas razões apontadas no parágrafo anterior, melhor atividade catalítica a sobrepotenciais menores.

A partir dos dados da Tabela 4.2, pode-se observar que as energias de adsorção PBE para ambos metanol e etanol estão muito próximas em magnitude, sugerindo que a maior parte da energia de adsorção PBE vem da interação O–TM pois nenhuma mudança

significante foi observada com a troca do grupo $-H$ pelo $-CH_3$. É importante salientar que esse resultado é esperado já que o PBE, na condição de funcional semilocal, não descreve apropriadamente as forças de dispersão de London. Adicionalmente, as energias de adsorção do glicerol são cerca de 0,10 eV mais elevadas devido ao seus grupos hidróxi adicionais, que alteram a distribuição de carga no interior da cadeia carbônica. De fato, estudos em progresso no grupo de Da Silva mostram que existe uma relação linear entre o aumento de E_{ad} e com o número de $-OH$ em moléculas C3 hidroxiladas. Assim como observado em estudos anteriores,^{54,56,57,59,145,167} a adição da correção D3 aumentou significativamente a magnitude de E_{ad} por incrementos que aumentam com o tamanho do álcool, *e.g.*, o aumento médio absoluto de E_{ad} para o metanol, etanol e glicerol foi de 0.43, 0.58 e 0.88 eV, respectivamente.

4.6 Resumo

Neste capítulo, investigaram-se, por meio da abordagem DFT-PBE+D3, as propriedades de adsorção de alcoóis (metanol, etanol e glicerol) sobre cinco substratos: (i) Ni(111), (ii) Pt₁₂Ni₄/Pt₁₂Ni₄/Ni(111) (tensão compressiva), (iii) Pt₁₆/Pt₈Ni₈/Pt₃Ni(111) (sem tensão), (iv) Pt₁₆/Pt₈Ni₈/Pt(111) (tensão expansiva) e (v) Pt(111). Como esperado, as propriedades eletrônicas da liga Pt₃Ni diferem daquelas apresentadas pelos sistemas Pt(111) e Ni(111). Por exemplo, devido à diferença de eletronegatividade, o Ni transfere carga para cada átomo de Pt da vizinhança, assim, criando sítios levemente aniônicos de Pt e catiônicos de Ni, que possuem um papel importante na adsorção de alcoóis pois esse processo é conduzido principalmente por interações Coulombianas, *e.g.*, os grupos hidróxi se ligam mais fortemente aos sítios catiônicos. Contudo, na maioria dos sistemas estudados, esses sítios não estão disponíveis pois a diferença de raio atômico dos seus átomos constituintes provoca a segregação de átomos de Pt para a superfície, enquanto que uma camada rica em Ni se forma na subsuperfície, o que é um comportamento já observado em trabalhos experimentais com ligas PtNi recozidas.^{168–171}

Os resultados indicam que a tensão expansiva favorece a segregação de Pt para a superfície pois o maior parâmetro de rede do sistema reduz a tensão (e a sobreposição atômica) dentro da camada de Pt e move o centro da banda *d* da superfície em direção ao nível de Fermi, portanto, levando a um pequeno aumento na energia de ligação dos alcoóis. Também foi observado que uma tensão compressiva substancial no sistema Pt₁₂Ni₄/Pt₁₂Ni₄/Ni(111) provocou a formação de uma superfície corrugada e favoreceu a segregação de pequenas ilhas de Ni positivamente carregadas, o que explica a forte interação adsorbato-substrato nesse sistema.

Os alcoóis possuem uma clara preferência por sítios de adsorção *top* e, quando ligados, tendem a orientar sua cadeia carbônica quase que paralelamente às superfícies. Dentre os alcoóis, as pequenas diferenças que foram encontradas nas distâncias dos seus átomos e

dos átomos de TM são explicadas pelos seus tamanhos moleculares, que podem dificultar a aproximação da interação O–TM devido a repulsão estérica, embora as interações H–TM sejam favorecidas por conta da maior flexibilidade de cadeias carbônicas maiores. A maior parte dos achados diferenciados para as propriedades de adsorção do glicerol, como maiores energias de ligação, podem estar mais relacionados com os grupos hidróxi adicionais do que com seu maior tamanho.

Além disso, observou-se que a adição da correção de dispersão DFT-D3 aumentou a magnitude das energias de adsorção e foi essencial para reproduzir a tendência esperada na qual a energia de adsorção aumenta com o tamanho molecular, *e.g.*, metanol < etanol < glicerol. A natureza atrativa das interações de dispersão também diminui as distâncias atômicas entre os alcoóis e os substratos, assim, aumentando as perturbações na densidade eletrônica desses sistemas após a adsorção e também o estiramento/encurtamento das ligações intramoleculares dos adsorbatos.

Capítulo 5

Efeitos de temperatura sobre o glicerol em substratos Pt₃Ni(111)

5.1 Introdução

A consideração de efeitos de temperatura é um passo importante quando se objetiva realizar simulações de moléculas interagindo com superfícies através de uma abordagem mais realista, pois permite que as variações estruturais do sistema no tempo sejam investigadas, permitindo, inclusive, a identificação de configurações estáveis fora do regime de $T = 0\text{ K}$. Infelizmente, o custo computacional associado às abordagens mecânico-quânticas, como a DFT, restringe as escalas da simulação e torna proibitivo seu uso no estudo da evolução dinâmica de sistemas. Uma abordagem alternativa seria o uso de dados DFT sobre energia e estrutura para treinar campos de forças que necessitem de menos recursos computacionais, portanto, tornando possível a simulação de processos dinâmicos.¹⁹¹ Dentro dessas perspectivas, o campo de força ReaxFF¹²⁶ desponta como um passo ainda mais próximo da fronteira entre simulação e realidade pois, ao contrário de outros potenciais incapazes de modelar mudanças nas conectividades dos átomos, o ReaxFF permite a descrição de eventos reativos, *e.g.*, formação e quebra de ligações químicas, através do formalismo de ordem de ligação.

Ao longo dos anos, o ReaxFF vem sendo empregado no estudo dos mais variados sistemas, permitindo a avaliação de reações químicas na região de interface entre fases sólidas, líquidas e gasosas, devido ao fato de que o potencial de cada elemento é transferível entre as fases, isto é, o mesmo formalismo é usado para tratar o átomo de carbono no CO₂ gasoso ou na estrutura do diamante.¹⁹¹ Por exemplo, Fantauzzi *et al.*¹⁹² empregaram o ReaxFF para obter informações sobre as limitações cinéticas afetando a oxidação inicial de superfícies de Pt. Em outro estudo, simulações reativas sobre a formação e organização de TiO₂ demonstraram que o processo do crescimento da nanopartícula é completamente diferente em água, onde os cristais de TiO₂ promovem a dissociação da água, criando uma rede de ligações de hidrogênio que facilitam o crescimento orientado do nanocristal.^{193,194} Adicionalmente, o ReaxFF foi usado com sucesso em estudos cinéticos sobre a adsorção e

difusão de hidrogênio em diversas fases metálicas de Fe,¹⁹⁵ Pt¹⁹⁶ e Pd.¹⁹⁷ Todavia, até o presente momento, não há qualquer estudo que explore as potencialidades do ReaxFF para investigar a interação de glicerol com superfícies de metais de transição, embora a literatura disponha de potenciais reativos publicados que possibilitam o tratamento desses sistemas, como por exemplo os potenciais Pt/C/H/O¹⁹⁸ e Pt/Ni/C/H/O.¹⁹⁹

Neste capítulo, é descrito o emprego do ReaxFF para estudar qualitativamente os efeitos de temperatura na interação de moléculas de glicerol sobre superfícies baseadas nos sistemas Pt₃Ni. Inicialmente, planejava-se estudar a adsorção sobre todos os substratos de menor energia apresentados no Capítulo 4. Entretanto, problemas de paralelização no código LAMMPS inviabilizaram o estudo de sistemas baseados nos substratos Ni(111) e Pt₁₉₂Ni₄₈/Pt₁₉₂Ni₄₈/Ni(111), mais detalhes serão dados na seção 5.3. Deste modo, foram considerados apenas três substratos para o estudo da adsorção: (i) Pt₂₅₆/Pt₁₂₈Ni₁₂₈/Pt₃Ni(111), (ii) Pt₂₅₆/Pt₁₂₈Ni₁₂₈/Pt(111) e (iii) Pt(111). Para avaliar a influência de outras moléculas de glicerol na dinâmica, sobre cada substrato, foram considerados cinco níveis de recobrimento de superfície: (i) um único glicerol, (ii) dezesseis moléculas de glicerol, e filmes de glicerol com espessuras de (iii) 5, (iv) 10 e (v) 20 Å. Aqui são apresentados os resultados das dinâmicas para avaliar a estabilidade térmica dos substratos. Também são discutidas as principais tendências observadas para o glicerol em diferentes níveis de recobrimento de superfície, baseadas na evolução da trajetória de cada dinâmica reativa.

5.2 Construção das configurações atômicas para os sistemas *Gly*-Pt₃Ni

Nesse estudo, foram selecionados os mesmos substratos Pt₃Ni de menor energia, incluindo as superfícies Ni(111) e Pt(111), obtidos no Capítulo 4. O menor custo computacional da MD possibilitou o aumento do número de átomos considerados no sistema, de modo que superfícies maiores, *e.g.*, *slabs* de (16×16) células unitárias e 10 camadas (totalizando $16 \cdot 16 \cdot 10 = 2560$ átomos), foram construídas preservando as estruturas obtidas pelo funcional PBE, em que *slabs* são separados de suas imagens por um vácuo de 20 Å. Deste modo, os substratos foram rotulados como no capítulo anterior, com respeito à composição das duas camadas mais externas: (i) Ni(111), (ii) Pt₁₉₂Ni₄₈/Pt₁₉₂Ni₄₈/Ni(111), (iii) Pt₂₅₆/Pt₁₂₈Ni₁₂₈/Pt₃Ni(111), (iv) Pt₂₅₆/Pt₁₂₈Ni₁₂₈Pt(111) e (v) Pt(111).

Ressalta-se, entretanto, duas diferenças entre os sistemas deste e do Capítulo 4. A primeira é que, por uma questão de compatibilidade com outras ferramentas de MD,* as células unitárias passaram a ser retangulares e não mais hexagonais, o que em nada altera a físico-química do problema. A segunda é que agora os *slabs* apresentam as duas superfícies

* O programa Packmol,^{200,201} usado para adicionar as moléculas sobre os sistemas, não trabalha com células hexagonais.

idênticas, *i.e.*, possuem simetria de inversão, ao contrário dos sistemas apresentados no Capítulo 4. Por exemplo, enquanto que o sistema Pt₁₂Ni₄/Pt₁₂Ni₄/Ni(111) apresenta uma superfície de composição Pt₁₂Ni₄ e a outra Ni(111), seu análogo (16×16) apresenta as duas superfícies com a mesma composição, veja na Figura 5.1. O uso de um substrato com simetria de inversão se fez necessário porque os cálculos de dinâmica são conduzidos em células periódicas e, por conta da temperatura, as moléculas podem se mover pela célula e interagir com a outra superfície do *slab*, que deve ser idêntica à primeira, para isolar o efeito do substrato.

Figura 5.1 – Principais diferenças entre os substratos usados nos Capítulos 4 e 5. O substrato Pt₁₂Ni₄/Pt₁₂Ni₄/Ni(111) é utilizado meramente como um exemplo. Os átomos de Pt e Ni estão indicados em cinza e amarelo, respectivamente.

Além de avaliar os efeitos de temperatura sobre o sistema com um único glicerol adsorvido, buscou-se também compreender como moléculas de glicerol adicionais podem afetar a dinâmica sobre os substratos considerados, *e.g.*, o comportamento de um filme de glicerol entre os *slabs*. Para se obter uma transição suave entre os casos de uma única molécula até uma fase condensada, foram considerados os seguintes casos: (i) uma única molécula adsorvendo nos substratos, *Gly*/substrato; (ii) dezesseis moléculas adsorvendo no substrato, o que equivale ao mesmo grau de recobrimento usado nos estudos DFT, 16*Gly*/substrato; (iii) um filme de glicerol ocupando $\frac{1}{4}$ do volume da região de vácuo entre os *slabs*, *Gly*_{5 Å}/substrato; (iv) um filme de glicerol ocupando $\frac{1}{2}$ do volume da região de vácuo entre os *slabs*, *Gly*_{10 Å}/substrato; e (v) um filme de glicerol ocupando todo o volume da região de vácuo entre os *slabs*, *Gly*_{20 Å}/substrato. Os índices 5 Å, 10 Å e 20 Å designam as espessuras (em Å) dos filmes de glicerol, que possuem a mesma densidade do poliálcool a 20 °C, isto é, 1,26 g cm⁻³.²⁰² Para visualizar melhor a diferença entre os sistemas, ver a Figura 5.2. Nos sistemas *Gly*/substrato e 16*Gly*/substrato, as estruturas iniciais são baseadas nas configurações de menor energia do glicerol obtidas pelos cálculos de DFT para cada substrato. Para a construção dos filmes de glicerol, utilizou-se o programa Packmol,^{200,201} que empacota moléculas de modo aleatório dentro de regiões definidas do

espaço. Ao mesmo tempo, o método de empacotamento garante que interações repulsivas de curto alcance não prejudiquem as simulações através da definição de uma distância mínima entre átomos de moléculas diferentes, que neste trabalho foi de 2 Å.

Figura 5.2 – Representação dos diferentes níveis de recobrimento de superfície para o glicerol sobre o substrato $\text{Pt}(111)$.

5.3 Efeitos de temperatura nos substratos Pt_3Ni

O aumento da temperatura nos substratos pode provocar a reorganização de suas superfícies, causando impactos significativos na maneira que o glicerol interage com esses sistemas. Por isso, conduziu-se um estudo sobre o efeito do aquecimento nas estruturas de menor energia das ligas Pt_3Ni obtidas por cálculos DFT, com o objetivo principal de avaliar se as tendências de estabilidade DFT observadas para $T = 0\text{ K}$ se mantêm, na escala de tempo das simulações, ou se outras configurações são favorecidas mediante o fornecimento de energia cinética. Para isso, realizaram-se cálculos, mantendo o volume e o número de partículas do sistema constantes, em que os substratos foram aquecidos de 0 até 2073 K, a uma taxa de aquecimento de 1 K/ps, para permitir uma evolução suave dos sistemas. A temperatura final escolhida é bem superior às temperaturas usadas no recozimento de ligas de PtNi ,^{168–171} *e.g.*, 950~1000 K, e pouco maior que a temperatura de fusão da platina (2041 K),²⁰³ o que permite observar o comportamento dos substratos em uma ampla faixa de temperaturas.

Desse modo, tomando a temperatura alvo e a taxa de aquecimento, têm-se que as simulações permitiram o estudo da evolução dos substratos durante um intervalo de

2073 ps. Naturalmente, processos de reorganização/reestruturação de superfícies podem acontecer em escalas de tempo que variam amplamente, desde períodos de vibrações atômicas (femtosegundos) até décadas. Inclusive, diversos fatores influenciam na escala de tempo desses processos, como por exemplo a própria temperatura, e a complexidade da reestruturação,²⁰⁴ isto é, reorganizações mais complexas da superfície demoram mais que pequenas relaxações. Pode-se tomar como exemplo o processo de recozimento de ligas de Pt₃Ni(111), em que a superfície se reorganiza através da difusão de átomos na direção perpendicular à superfície. Nesse caso, as barreiras energéticas de difusão associadas ao processo, que são ainda maiores para superfícies de empacotamento fechado (os átomos estão mais coordenados), fazem com que escalas de tempos da ordem de horas sejam características desse tipo de reestruturação.²⁰⁵ Todavia, destaca-se novamente que o objetivo das MD dos substratos puros não foi de simular o recozimento dos substratos, mas avaliar suas estabilidades térmicas dentro da escala de tempo utilizada para estudar a interação do glicerol com os substratos, *e.g.*, da ordem de centenas de picosegundos.

Inicialmente, pretendia-se estudar o glicerol sobre todos os substratos mais estáveis obtidos no estudo do Capítulo 4, contudo, durante o andamento do projeto, foram observados problemas de paralelização no ReaxFF/LAMMPS e de custo computacional envolvendo os sistemas Ni(111) e Pt₁₉₂Ni₄₈/Pt₁₉₂Ni₄₈/Ni(111) que inviabilizaram o estudo desses substratos. Uma revisão das variáveis computacionais sugere que o problema pode estar relacionado aos parâmetros do campo de força para o Ni em conjunto com as condições de tensão compressiva impostas nos sistemas, tendo em vista que o problema só ocorreu nos sistemas ricos em Ni. Por isso, os estudos envolvendo o glicerol sobre superfícies foram conduzidos somente para os substratos remanescentes, *e.g.*, Pt₂₅₆/Pt₁₂₈Ni₁₂₈/Pt₃Ni(111), Pt₂₅₆/Pt₁₂₈Ni₁₂₈Pt(111) e Pt(111). As configurações instantâneas desses substratos nos tempos $t = 0, 518, 1036, 1554$ e 2073 ps, bem como suas respectivas temperaturas, estão apresentadas na Figura 5.3.

Durante a dinâmica para o sistema Pt(111), observou-se um maior deslocamento dos átomos de Pt ao redor da sua posição de equilíbrio com o aumento da temperatura, entretanto, a superfície manteve sua estrutura preservada, o que pode ser explicado pela alta estabilidade do seu empacotamento $\cdots ABCABC \cdots$ ao longo da direção [111],²⁰⁶ e pelas barreiras cinéticas de difusão atômica.²⁰⁵ Tendências similares foram observadas para os sistemas Pt₂₅₆/Pt₁₂₈Ni₁₂₈/Pt₃Ni(111), Pt₂₅₆/Pt₁₂₈Ni₁₂₈Pt(111), isto é, ambos preservaram suas estruturas, mesmo a temperaturas superiores a 2000 K, demonstrando que o potencial ReaxFF mantém, inclusive em altas temperaturas, a preferência energética pela segregação da Pt para a superfície, observada nos cálculos DFT. Esse resultado pode estar relacionado com o método de parametrização do campo de força, cujos parâmetros foram treinados usando resultados DFT-PBE de ligas PtNi muito próximos dos obtidos nessa tese, *e.g.*, a diferença entre os parâmetros de rede Pt₃Ni é menor que 0,3%.¹⁹⁹ Também foi possível observar que, para temperaturas acima de 1500 K, os átomos de Pt do

Figura 5.3 – Configurações instantâneas observadas para os substratos $\text{Pt}_{256}/\text{Pt}_{128}\text{Ni}_{128}/\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$, $\text{Pt}_{256}/\text{Pt}_{128}\text{Ni}_{128}\text{Pt}(111)$ e $\text{Pt}(111)$ durante simulações adotando intervalos de 1 fs entre cada passo. As temperaturas (em K) dos sistemas em $t = 0, 518, 1036, 1554$ e 2073 ps são dadas para cada substrato, enquanto os átomos de Pt e Ni estão indicados em cinza e amarelo, respectivamente.

sistema $\text{Pt}_{256}/\text{Pt}_{128}\text{Ni}_{128}/\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$ apresentam maior deslocamento no sentido ortogonal ao plano da superfície do que nos outros sistemas, o que pode estar relacionado com a leve tensão compressiva sobre a camada de Pt por estar submetida ao parâmetro de rede da liga Pt_3Ni , que é 2,58% menor quando comparado ao da Pt *fcc*. Desse modo, a estabilidade térmica observada sugere que os substratos podem ser empregados no estudo dos efeitos de temperatura sobre o glicerol com a segurança de que, na faixa de temperatura do estudo

(0~873 K), não sofrerão reorganizações estruturais que possam prejudicar uma correlação dos resultados MD com os dados DFT obtido no Capítulo 4.

5.4 Efeitos de temperatura sobre o glicerol adsorvido em substratos Pt_3Ni

Nesta seção, são apresentados os resultados das simulações de dinâmica envolvendo o glicerol, em cada um dos regimes considerados, sobre os substratos $\text{Pt}_{256}/\text{Pt}_{128}\text{Ni}_{128}/\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$, $\text{Pt}_{256}/\text{Pt}_{128}\text{Ni}_{128}\text{Pt}(111)$ e $\text{Pt}(111)$. As dinâmicas consistiram de cálculos em que os sistemas foram aquecidos, a uma taxa de 1 K/ps, de 0 até 873 K, preservando o volume e número de partículas constantes. Portanto, a faixa de temperatura usada permite que a interação do glicerol seja observada a temperaturas superiores ao seu ponto de ebulição, que é de 563 K,²⁰² além de contemplar temperaturas utilizadas em importantes processos de conversão do glicerol. Por exemplo, ensaios de eletro-oxidação do glicerol em Pt são realizados em temperaturas abaixo dos 373 K,^{21,22,39,40,42} enquanto que para a reforma do glicerol as temperaturas variam com o tipo de reforma: a vapor ($T > 673\text{ K}$), em fase líquida ($T < 573\text{ K}$), em água supercrítica ($T > 647\text{ K}$), etc.²⁰⁷ Devido à presença de ligações C–H e O–H no sistema, que possuem frequências vibracionais da ordem de femtosegundos, foi necessário reduzir o intervalo de tempo entre passos para 0,25 fs, de modo a assegurar que o movimento das moléculas não se torne instável devido aos erros que ocorrem na integração da trajetória.²⁰⁸ Para ilustrar a evolução de cada sistema, foram selecionadas as configurações instantâneas para os tempos $t = 0$, 218, 436, 655 e 873 ps, que englobam configurações que vão do início até o término das simulações, representadas nas Figuras 5.4-5.8.

5.4.1 Dinâmicas de uma molécula de glicerol sobre os substratos Pt_3Ni

No início da dinâmica do glicerol sobre $\text{Pt}(111)$, observou-se que a configuração DFT de menor energia é mantida somente até 2 K, quando a interação H–Pt do grupo hidróxi terminal mais afastado da superfície é quebrada, enquanto o grupo começa a rotacionar. Quando a temperatura do sistema atinge 5 K, a principal interação molécula-substrato, *i.e.*, a interação O–Pt, é quebrada e o glicerol passa a se mover pela superfície, interagindo com o substrato através de –H ligados a carbonos e oxigênios. A medida que a temperatura aumenta, o glicerol começa a efetuar pequenos saltos até que a molécula desorve, quando $T = 19\text{ K}$, movendo-se até alcançar o topo da célula, onde a molécula passa, por conta da periodicidade do sistema, a interagir com a outra superfície do *slab*. Quando o sistema é aquecido até 61 K, o glicerol desorve novamente, voltando a se ligar à primeira superfície, onde sua configuração de adsorção varia entre aquela predita pela DFT, e uma segunda configuração em que o glicerol interage com o substrato por meio dos seus átomos de hidrogênio. O glicerol permanece estável no substrato até temperaturas de 340 K, em

seguida, a molécula volta a se mover pela superfície. Quando a temperatura é elevada para mais de 400 K, nota-se que o glicerol passa a assumir configurações de maior energia muito semelhantes às obtidas pelos cálculos DFT, *e.g.*, glicerol interagindo com a cadeia carbônica quase que totalmente vertical à superfície (configuração $\text{Gly}/\text{Pt}(111)$ em $t = 655$ ps, Figura 5.4). Quando a temperatura alcança valores próximos ao da temperatura de ebulição do glicerol, a molécula desorve novamente e, em seguida, começa a oscilar entre as superfícies do *slab*.

Com relação aos substratos $\text{Pt}_{256}/\text{Pt}_{128}\text{Ni}_{128}/\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$ e $\text{Pt}_{256}/\text{Pt}_{128}\text{Ni}_{128}\text{Pt}(111)$, foram observados padrões muito semelhantes no início da MD àqueles do glicerol sobre $\text{Pt}(111)$, o que é compreensível, considerando que os três substratos possuem superfícies compostas somente por sítios de Pt. Contudo, para as ligas, não houve desorção da molécula a baixas temperaturas, pelo contrário, sobre o $\text{Pt}_{256}/\text{Pt}_{128}\text{Ni}_{128}\text{Pt}(111)$ a molécula desorveu somente quando o sistema atingiu a temperatura de 718 K. Nesse caso, existe uma discordância entre os resultados do ReaxFF e do DFT, *e.g.*, os resultados da dinâmica sugerem que o glicerol estaria mais fortemente ligado às ligas do que à superfície $\text{Pt}(111)$, enquanto os resultados DFT do Capítulo 4 mostram que, dentre esses três substratos, o glicerol se liga mais fortemente à $\text{Pt}(111)$.

5.4.2 Dinâmicas de dezesseis moléculas de glicerol sobre os substratos Pt_3Ni

O início das simulações para os sistemas $16\text{Gly}/\text{substrato}$ se mostrou muito semelhante ao observado para o caso de uma única molécula, excetuando-se a desorção precoce observada para a $\text{Pt}(111)$. Ao alcançar temperaturas entre 103 K e 171 K, variando de acordo com o substrato, observou-se que as moléculas de glicerol passam a se mover sobre a superfície, formando aglomerados de moléculas através de interações de hidrogênio intermoleculares. O contínuo ganho de energia cinética promove, então, o crescimento desses aglomerados, que chegam a conter até sete moléculas. Todavia, para temperaturas maiores que 500 K, a tendência se inverte, *e.g.*, os aglomerados começam a se desfazer e as moléculas tendem a se espalhar, favorecendo o início da desorção das moléculas de glicerol que, mais dispersas, não contam com a estabilização resultante das interações de hidrogênio laterais. Quando os sistemas alcançam temperaturas em torno dos 650 K, observa-se um aumento na frequência de desorção das moléculas, que passam a transicionar entre as superfícies do *slab*, como se pode observar na Figura 5.5.

5.4.3 Dinâmicas de filmes de 5, 10 e 20 Å de glicerol sobre os substratos Pt_3Ni

No início da dinâmica para os sistemas $\text{Gly}_{5\text{Å}}/\text{substrato}$, como esperado, as moléculas de glicerol do filme se rearranjam de modo a maximizar o número de interações de hidrogênio intermoleculares. O arranjo das moléculas no filme permanece fixo, enquanto os grupos hidróxi oscilam sem romper completamente as interações intermoleculares. Para

Figura 5.4 – Configurações instantâneas observadas para uma molécula de glicerol (Gly) sobre os substratos $\text{Pt}_{256}/\text{Pt}_{128}\text{Ni}_{128}/\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$, $\text{Pt}_{256}/\text{Pt}_{128}\text{Ni}_{128}\text{Pt}(111)$ e $\text{Pt}(111)$ durante simulações adotando intervalos de 0,25 fs entre cada passo. As temperaturas (em K) dos sistemas em $t = 0, 218, 436, 655$ e 873 ps são dadas para cada substrato, enquanto os átomos de Pt e Ni estão indicados em cinza e amarelo, respectivamente.

todos os substratos, observou-se que as interações de hidrogênio começam a romper ao redor de 300 K, o que pode ser interpretado como uma transição sólido-líquido do filme tendo em vista que a temperatura de fusão do glicerol é de 291 K.²⁰² O aumento progressivo da temperatura confere mais mobilidade às moléculas, que passam a transitar pelo filme, formando seções mais espessas, como pode ser observado na Figura 5.6 para $t = 436$ ps. As moléculas que constituem a segunda camada do filme, por estarem mais fracamente

Figura 5.5 – Configurações instantâneas observadas para dezesseis moléculas de glicerol (*Gly*) sobre os substratos $\text{Pt}_{256}/\text{Pt}_{128}\text{Ni}_{128}/\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$, $\text{Pt}_{256}/\text{Pt}_{128}\text{Ni}_{128}\text{Pt}(111)$ e $\text{Pt}(111)$ durante simulações adotando intervalos de 0,25 fs entre cada passo. As temperaturas (em K) dos sistemas em $t = 0$, 218, 436, 655 e 873 ps são dadas para cada substrato, enquanto os átomos de Pt e Ni estão indicados em cinza e amarelo, respectivamente.

ligadas às moléculas da camada inferior, começam a migrar para a outra superfície quando os sistemas atingem temperaturas entre 397 e 486 K. Conforme o sistema evolui no tempo, as moléculas começam a se distribuir entre as duas superfícies, eventualmente formando colunas de glicerol ao longo da região entre *slabs*. Ao final da simulação, por conta da elevada temperatura, as moléculas passam a ocupar de maneira mais homogênea o volume entre os *slabs*.

Para os filmes de glicerol de 10 Å sobre os substratos, observaram-se tendências semelhantes às encontradas na dinâmica dos filmes de 5 Å a baixas temperaturas, isto é, existe uma compactação inicial do filme para maximizar a rede de interações de hidrogênio intermoleculares. Assim como nos casos anteriores, o filme de 10 Å começa a transicionar para a fase líquida quando os sistemas atingem temperaturas em torno dos 300 K. Entretanto, observou-se que nesses sistemas a migração das moléculas de glicerol para a outra superfície do *slab* se dá bem mais cedo, quando os sistemas atingem temperaturas entre 317 e 407 K, provavelmente porque as moléculas na camada mais externa do filme estão mais próximas dos átomos da outra superfície e, portanto, mais suscetíveis a seu potencial atrativo. Também foi possível notar que, a medida que os sistemas evoluem, as moléculas de glicerol se aglomeram em determinadas áreas, formando colunas de moléculas na região entre *slabs*. Como se pode ver na Figura 5.7, para temperaturas acima dos 600 K, as moléculas de glicerol passam a se distribuir de maneira mais homogênea no espaço entre *slabs*.

Nas dinâmicas dos filmes de 20 Å, foram observadas quebras momentâneas das interações de hidrogênio intermoleculares na mesma faixa de temperatura observada para os filmes de 5 Å e 10 Å, contudo, o total preenchimento da região de vácuo pelo filme preveniu que as moléculas apresentassem qualquer mobilidade, ainda que reduzida, antes dos sistemas atingirem temperaturas em torno dos 470 K. Ao final das simulações nos três sistemas, foram observados alguns átomos de hidrogênio adsorvidos que, por conta da temperatura, apresentam elevada mobilidade sobre as superfícies, oscilando entre sítios *fcc* e *bridge*. A presença de fragmentos CH₂OH–CHOH–CH₂O–, encontrados fortemente ligados sobre as superfícies, sugere que as superfícies promovem a quebra de ligações O–H do grupo hidróxi terminal, o que está de acordo com os resultados DFT (do Capítulo 4) mostrando que esta ligação O–H é enfraquecida quando o glicerol interage com as superfícies de TM. É importante salientar que a quebra de moléculas de glicerol nos sistemas *Gly*_{20 Å}/substrato foi favorecida, principalmente, pelo maior tempo de contato entre o glicerol e os substratos a elevadas temperaturas, proporcionado pela alta densidade do filme, ao contrário dos outros sistemas, onde as moléculas de glicerol dessorviam e transitavam no volume entre *slabs*. Todavia, observa-se experimentalmente que altas concentrações de glicerol diminuem a habilidade da Pt oxidar o glicerol porque a remoção de CO depende da adsorção conjunta de água, que se quebra para formar espécies Pt-OH responsáveis pela oxidação do CO.⁴⁰ Naturalmente, isso não indica uma discrepância direta entre as simulações e os experimentos, tendo em vista que existem diferenças substanciais entre as condições experimentais e as que foram modeladas. Por exemplo, no referido estudo,⁴⁰ o glicerol estava em solução aquosa, em meio ácido, a 25 °C, e com um potencial sendo aplicado no sistema; isto é, diversos efeitos que não foram contabilizados nas simulações de dinâmica.

Figura 5.6 – Configurações instantâneas observadas para um filme de 5 Å de glicerol (*Gly*) sobre os substratos $\text{Pt}_{256}/\text{Pt}_{128}\text{Ni}_{128}/\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$, $\text{Pt}_{256}/\text{Pt}_{128}\text{Ni}_{128}\text{Pt}(111)$ e $\text{Pt}(111)$ durante simulações adotando intervalos de 0,25 fs entre cada passo. As temperaturas (em K) dos sistemas em $t = 0, 218, 436, 655$ e 873 ps são dadas para cada substrato, enquanto os átomos de Pt e Ni estão indicados em cinza e amarelo, respectivamente.

Figura 5.7 – Configurações instantâneas observadas para um filme de 10 Å de glicerol (Gly) sobre os substratos $\text{Pt}_{256}/\text{Pt}_{128}\text{Ni}_{128}/\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$, $\text{Pt}_{256}/\text{Pt}_{128}\text{Ni}_{128}\text{Pt}(111)$ e $\text{Pt}(111)$ durante simulações adotando intervalos de 0,25 fs entre cada passo. As temperaturas (em K) dos sistemas em $t = 0, 218, 436, 655$ e 873 ps são dadas para cada substrato, enquanto os átomos de Pt e Ni estão indicados em cinza e amarelo, respectivamente.

Figura 5.8 – Configurações instantâneas observadas para um filme de 20 Å de glicerol (*Gly*) sobre os substratos $\text{Pt}_{256}/\text{Pt}_{128}\text{Ni}_{128}/\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$, $\text{Pt}_{256}/\text{Pt}_{128}\text{Ni}_{128}\text{Pt}(111)$ e $\text{Pt}(111)$ durante simulações adotando intervalos de 0,25 fs entre cada passo. As temperaturas (em K) dos sistemas em $t = 0, 218, 436, 655$ e 873 ps são dadas para cada substrato, enquanto os átomos de Pt e Ni estão indicados em cinza e amarelo, respectivamente.

5.5 Resumo

Neste capítulo, investigaram-se os efeitos de temperatura sobre moléculas de glicerol adsorvidas em três substratos: (i) $\text{Pt}_{256}/\text{Pt}_{128}\text{Ni}_{128}/\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$, (ii) $\text{Pt}_{256}/\text{Pt}_{128}\text{Ni}_{128}\text{Pt}(111)$ e (iii) $\text{Pt}(111)$. Diversos níveis de recobrimento de superfície para o glicerol foram também considerados, por exemplo, dinâmicas envolvendo uma única molécula adsorvida, dezesseis moléculas sobre os substratos, e filmes de glicerol com 5, 10 e 20 Å de espessura interagindo com os substratos. O estudo conduzido acerca da estabilidade térmica dos substratos demonstrou que os sistemas estudados preservam as estruturas de menor energia obtidas pelos cálculos DFT, mesmo quando submetidos a temperaturas superiores a 2000 K, isto é, o potencial do ReaxFF preserva a preferência dos átomos de Pt por sítios na superfície, em comparação aos átomos de Ni.

As simulações para um único glicerol adsorvendo mostraram que a configuração de adsorção DFT é mantida apenas para temperaturas muito próximas de 0 K e que uma segunda configuração em que a molécula interage através de átomos de H parece ser favorecida em temperaturas mais altas. Observou-se também que o glicerol assume configurações de alta energia previstas nesta tese por cálculos DFT momentos antes de dessorver, o que é compreensível, tendo em vista que tais configurações apresentam energias de adsorção menores por não favorecerem a interação glicerol-substrato.

Para as dinâmicas envolvendo mais de uma molécula, observou-se que o glicerol tende a formar agregados de moléculas ligadas entre si por interações de hidrogênio intermoleculares que estabilizam as moléculas adsorvidas e retardam seu processo de dessorção. Entretanto, as dinâmicas envolvendo os filmes de glicerol de 5 e 10 Å demonstraram que as moléculas sofrem transição para a fase gasosa, e posteriormente para a outra superfície do *slab*, em temperaturas menores devido à presença de moléculas que não estão adsorvidas, mas ligadas ao filme apenas por interações de hidrogênio. A alta concentração de moléculas de glicerol nos sistemas $\text{Gly}_{20\text{ Å}}/\text{substrato}$, que permitiu que as moléculas mantivessem contato com o substrato a altas temperaturas, favoreceu a quebra de ligações O–H do grupo hidróxi terminal de algumas moléculas, formando átomos de H e fragmentos $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{O}-$ adsorvidos na superfície.

Capítulo 6

Considerações finais

Esta tese de doutorado, contendo estudos conduzidos entre setembro de 2015 e dezembro de 2018, teve como principal objetivo ampliar o conhecimento atomístico acerca dos processos de adsorção de alcoóis, em especial o glicerol, sobre superfícies de metais de transição, avaliando o papel dos defeitos de superfície e efeitos de tensão em suas ligas intermetálicas. De maneira específica, buscou-se também contribuir para as questões em aberto elencadas no primeiro capítulo deste documento. Para isso, utilizou-se uma abordagem mecânico-quântica baseada na teoria do funcional da densidade em conjunto com a correção de dispersão DFT-D3 para calcular propriedades energéticas, estruturais e eletrônicas dos sistemas envolvendo a adsorção de alcoóis sobre superfícies de TM. Adicionalmente, cálculos de dinâmica molecular usando o potencial ReaxFF foram empregados para compreender os efeitos de temperatura na interação de moléculas de glicerol sobre superfícies de ligas intermetálicas.

Primeiramente, foi realizado o estudo da adsorção de glicerol sobre superfícies de Pt(111) contendo defeitos, com o propósito de entender o papel de sítios de baixa coordenação nas propriedades de adsorção da molécula. Para cobrir uma ampla variedade de defeitos, cinco superfícies foram selecionadas para o estudo: a superfície Pt(111); defeito de *adatoms* dispersos, Pt/Pt(111); defeito de seis *adatoms* linear, Pt₆^L/Pt(111); defeito de seis *adatoms* tipo ilha, Pt₆^T/Pt(111); e defeito de tipo vacância, Pt₁₃/Pt(111). Os resultados obtidos indicaram que a presença de defeitos promove a adsorção do glicerol por conta da molécula interagir mais fortemente com os sítios de baixa coordenação, o que foi demonstrado pelas maiores energias de adsorção e menores comprimentos de ligação O–Pt apresentados por esses sistemas. A preferência do glicerol por sítios de baixa coordenação está relacionada com o aumento dos níveis de energia dos estados ocupados *d* conforme a coordenação do sítio diminui, fazendo com que o centro da banda *d* se desloque em direção ao nível de Fermi. A interação mais intensa entre o glicerol e o substrato com defeitos auxilia na interpretação e entendimento de estudos de eletro-oxidação,^{21,39} que mostram como a presença de sítios de baixa coordenação favorece a quebra da molécula de glicerol, em superfícies de empacotamento mais aberto ou contendo defeitos.

Posteriormente, investigou-se as propriedades de adsorção de metanol, etanol e glicerol

sobre substratos Pt_3Ni submetidos a efeitos de tensão, tendo em vista que materiais sob tensão podem ter suas propriedades substancialmente alteradas. Assim, foram selecionados cinco substratos: (i) $\text{Ni}(111)$, (ii) $\text{Pt}_{12}\text{Ni}_4/\text{Pt}_{12}\text{Ni}_4/\text{Ni}(111)$ (tensão compressiva), (iii) $\text{Pt}_{16}/\text{Pt}_8\text{Ni}_8/\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$ (sem tensão), (iv) $\text{Pt}_{16}/\text{Pt}_8\text{Ni}_8/\text{Pt}(111)$ (tensão expansiva) e (v) $\text{Pt}(111)$. Como esperado, verificou-se que os efeitos de tensão modificaram as propriedades energéticas, eletrônicas e estruturais dos sistemas $\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$. Por exemplo, a tensão expansiva favoreceu energeticamente a segregação de Pt para a superfície, formando estruturas conhecidas como *Pt-skin*.^{168–171} Por outro lado, a tensão compressiva imposta em uma bicamada de $\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$ promoveu a formação de uma superfície altamente corrugada, contendo ilhas de átomos de Ni positivamente carregados por conta da transferência de carga para os átomos de Pt da vizinha, mais eletronegativos. Os efeitos de tensão tiveram consequências significativas sobre as propriedades de adsorção dos alcoóis nos substratos estudados porque a carga dos sítios de adsorção desempenha um papel fundamental na interação álcool-substrato, que é um processo conduzido principalmente por interações de Coulomb. Por exemplo, os oxigênios aniônicos dos grupos hidróxi se ligam mais fortemente aos sítios catiônicos, como aqueles presentes na superfície do substrato $\text{Pt}_{12}\text{Ni}_4/\text{Pt}_{12}\text{Ni}_4/\text{Ni}(111)$.

De maneira geral, metanol, etanol e glicerol interagem com superfícies de TM por mecanismos semelhantes, entretanto, as diferenças no tamanho de suas cadeias carbônicas afetam suas respectivas energias de adsorção, que tendem a aumentar com o tamanho da molécula, devido às forças atrativas de dispersão de London. Além disso, análises de densidade eletrônica mostraram perturbações significativas nas regiões onde hidrogênios da cadeia carbônica estão próximos à superfície, indicando que interações do tipo $-\text{H}-\text{TM}$ (Pt ou Ni) também são importantes para as interações entre alcoóis e TM. A adição da correção de vdW DFT-D3 melhorou a descrição das energias de adsorção dos alcoóis, além de ter sido fundamental para descrever corretamente a tendência das energias de interação aumentarem com o tamanho da cadeia carbônica. O caráter atrativo das interações de dispersão diminuiu as distâncias entre os alcoóis e os substratos, promovendo um aumento nas perturbações da densidade eletrônica desses sistemas e realçando os efeitos de estiramento/encurtamento das ligações intramoleculares dos alcoóis.

Também foi possível investigar os efeitos de temperatura sobre a interação do glicerol adsorvido em $\text{Pt}(111)$ e substratos baseados em $\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$, considerando, inclusive, a influência de outras moléculas de glicerol ao realizar dinâmicas com diversos níveis de recobrimento de superfície, *e.g.*, desde uma única molécula, passando por dezesseis moléculas de glicerol por sistema, até filmes de 5, 10 e 20 Å de espessura. As dinâmicas para os sistemas *Gly*/substrato revelaram que o ReaxFF consegue reproduzir os resultados DFT para as configurações de adsorção de menor energia do glicerol para temperaturas próximas de 0 K. Em temperaturas mais altas, são observadas outras configurações de adsorção, contudo, aquelas que ocorrem com mais frequência apresentam características

em comum como as cadeias carbônicas orientadas paralelamente à superfície, com ao menos três hidrogênios de ligações O–H e C–H sendo mantidos próximos à superfície. Na presença de outras moléculas, conforme o sistema é aquecido, observou-se a formação de aglomerados de moléculas interagindo entre si por interações de hidrogênio que estabilizam as moléculas de glicerol no substrato e, provavelmente, retardam o processo de dessorção. Em baixas temperaturas, os filmes de glicerol tendem a se compactar e maximizar o número de interações de hidrogênio intermoleculares. Com o gradual aquecimento do sistema, em torno dos 300 K, foi possível observar o rompimento das interações de hidrogênio, o que foi interpretado como a transição do filme entre os estados sólido e líquido, o que está em boa concordância com a temperatura de fusão do glicerol (291 K).²⁰² A alta densidade de moléculas nos sistemas $Gly_{20\text{ \AA}}$ /substrato restringiu a mobilidade das moléculas e, conseqüentemente, aumentou seu tempo de contato com o substrato, promovendo a quebra de ligações O–H terminais em algumas moléculas.

Por fim, através desse trabalho, foi possível alcançar os objetivos traçados, contribuindo para avançar a fronteira do entendimento atomístico acerca da interação de alcoóis com superfícies de metais de transição. Os resultados que compõem os Capítulos 3 e 4, assim como trabalhos em colaboração com outros membros do grupo QTNano, resultaram em diversas publicações em revistas internacionais de alta qualidade que estão elencadas a seguir. Futuramente, serão empregadas técnicas de análise aos dados de dinâmica molecular de modo a amadurecer a discussão dos efeitos de temperatura sobre os sistemas glicerol-TM para que os resultados do Capítulo 5 sejam igualmente publicados em uma revista de alta qualidade. A quebra de moléculas do glicerol, observada no estudo de dinâmica, bem como a experiência adquirida no uso do campo de força ReaxFF, abre diversas perspectivas de trabalhos futuros sobre o estudo de reações químicas em superfícies e nanoclustes de materiais através de dinâmicas moleculares reativas.

Artigos publicados:

- MUCELINI, J.; COSTA-AMARAL, R.; SEMINOVSKI, Y.; DA SILVA, J. L. F. *Ab initio* investigation of the formation of ZrO_2 -like structures upon the adsorption of Zr_n on the $\text{CeO}_2(111)$ surface. *The Journal of Chemical Physics. The Journal of Chemical Physics*, v. 149, p. 244702, 2018. doi:10.1063/1.5063732
- COSTA-AMARAL, R. C.; DA SILVA, J. L. F. The adsorption of alcohols on strained $\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$ substrates: a density functional investigation within the D3 van der Waals correction. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 20, n. 37, p. 24210–24221, 2018. doi:10.1039/C8CP02874E
- SEMINOVSKI, Y.; AMARAL, R. C.; TERESHCHUK, P.; DA SILVA, J. L. F. The role of the anionic and cationic pt sites in the adsorption site preference of water and ethanol on defected $\text{Pt}_4/\text{Pt}(111)$ substrates: A density functional theory investigation within the D3 van der waals corrections. *Surface Science*, v. 667, p. 84–91, 2018. doi:10.1016/j.susc.2017.10.002
- TERESHCHUK, P.; AMARAL, R. C.; SEMINOVSKI, Y.; DA SILVA, J. L. F. Glycerol adsorption on a defected $\text{Pt}_6/\text{Pt}(100)$ Substrate: a density functional theory investigation within the D3 van der Waals Correction. *RSC Advances*, v. 7, n. 28, p. 17122–17127, 2017. doi:10.1039/C7RA00976C
- AMARAL, R. C.; TERESHCHUK, P.; SEMINOVSKI, Y.; DA SILVA, J. L. F. The role of low-coordinated sites on the adsorption of glycerol on defected $\text{Pt}_n/\text{Pt}(111)$ substrates: A density functional investigation within the D3 van der Waals Correction. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 121, n. 6, p. 3445–3454, 2017. doi:10.1021/acs.jpcc.6b12238

Capítulo de livro:

- AMARAL, R. C.; MUCELINI, J.; SEMINOVSKI, Y.; DA SILVA, J. L. F. From Bulk CeO_2 to transition-metal clusters supported on the $\text{CeO}_2(111)$ surface: A critical discussion. *Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry*. 1st ed. Amsterdam: Elsevier. p. 452–459, 2018.

Artigo submetido:

- MENDES, P. C. D.; COSTA-AMARAL, R. C.; GOMES, J. F.; DA SILVA, J. L. F. The Influence of Hydroxy Groups in the Adsorption of Three-Carbon Alcohols on $\text{Ni}(111)$, $\text{Pd}(111)$ and $\text{Pt}(111)$: A Density Functional Theory Study. Artigo submetido para *The Journal of Physical Chemistry C*.

Artigos em progresso:

- COSTA-AMARAL, R.; DOS SANTOS, R. P. B.; DA SILVA, J. L. F. Insights into Glycerol Adsorption on Strained Pt₃Ni Alloys: A Reactive Molecular Dynamics Investigation.
- COSTA-AMARAL, R.; FORHAT, A.; CATURELLO, N. A. M. S.; DA SILVA, J. L. F. *Ab initio* Investigation of the Adsorption Site Preference of 3d, 4d and 5d Transition-Metal Adatoms on MoS₂(0001) Monolayer.

Referências

- 1 NOELL, E. S.; SMITH, S. L. S.; WEBB, B. G. *Economic growth: Unleashing the potential of human flourishing*. 1st. ed. Washington DC: American Enterprise Institute Press, 2013. (Values and Capitalism).
- 2 PARENTE, E. J. S. Processo de produção de combustíveis a partir de frutos ou sementes oleaginosas. INPI 800795, 05 dez. 1980.
- 3 SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P. 70^o aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no Brasil. *Química Nova*, v. 30, n. 8, p. 2068–2071, 2007. doi:10.1590/s0100-40422007000800046.
- 4 AYOUB, M.; ABDULLAH, A. Z. Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, v. 16, n. 5, p. 2671–2686, 2012. doi:10.1016/j.rser.2012.01.054.
- 5 QUISPE, C. A. G.; CORONADO, C. J. R.; CARVALHO JR., J. A. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, v. 27, p. 475–493, 2013. doi:10.1016/j.rser.2013.06.017.
- 6 AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Sistema de movimentação de produtos da anp. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 01 out. 2018.
- 7 BiodieselBR. Glicerina de biodiesel inunda mercado no país e derruba preços. Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/noticias/biodiesel/glicerina-biodiesel-inunda-mercado-pais-derruba-precos-02-05-07.htm>>. Acesso em: 02 out. 2018.
- 8 Biomercado. Glicerina de biodiesel inunda mercado no país e derruba preços. Disponível em: <<http://www.biomercado.com.br/indicadoresporproduto.php?produto=56#>>. Acesso em: 02 out. 2018.
- 9 BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y. J. K.; DE LIMA, D. P. Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. *Química Nova*, v. 34, n. 2, p. 306–319, 2011. doi:10.1590/s0100-40422011000200025.
- 10 SLINN, M. et al. Steam reforming of biodiesel by-product to make renewable hydrogen. *Bioresource Technology*, v. 99, n. 13, p. 5851–5858, 2008. doi:10.1016/j.biortech.2007.10.003.

- 11 HUNSOM, M.; AUTTHANIT, C. Adsorptive purification of crude glycerol by sewage sludge-derived activated carbon prepared by chemical activation with H_3PO_4 , K_2CO_3 and KOH. *Chemical Engineering Journal (Amsterdam, Netherlands)*, v. 229, p. 334–343, 2013. doi:10.1016/j.cej.2013.05.120.
- 12 ALBARELLI, J. Q.; SANTOS, D. T.; HOLANDA, M. R. Energetic and economic evaluation of waste glycerol cogeneration in Brazil. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 28, n. 4, p. 691–698, 2011. doi:10.1590/s0104-66322011000400014.
- 13 RODRIGUES, F. V.; RONDINA, D. Alternativas de uso de subprodutos da cadeia do biodiesel na alimentação de ruminantes: glicerina bruta. *Acta Veterinaria Brasilica*, v. 7, n. 2, p. 91–99, 2013. doi:10.21708/avb.2013.7.2.2801.
- 14 LEONETI, A. B.; ARAGÃO-LEONETI, V.; de Oliveira, S. V. W. B. Glycerol as a by-product of biodiesel production in Brazil: Alternatives for the use of unrefined glycerol. *Renewable Energy*, v. 45, p. 138–145, 2012. doi:10.1016/j.renene.2012.02.032.
- 15 UNCTAD. *The state of commodity dependence 2014*. Geneva: United Nations Conference on Trade and Development, 2014.
- 16 FALCONE, D. D. et al. Evidence for the bifunctional nature of Pt–Re catalysts for selective glycerol hydrogenolysis. *ACS Catalysis*, v. 5, n. 10, p. 5679–5695, 2015. doi:10.1021/acscatal.5b01371.
- 17 KUNKES, E. L. et al. The role of rhenium in the conversion of glycerol to synthesis gas over carbon supported platinum-rhenium catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 260, n. 1, p. 164–177, 2008. doi:10.1016/j.jcat.2008.09.027.
- 18 LIU, S. K.; LIN, Y. C. Autothermal partial oxidation of glycerol to syngas over Pt-, LaMnO_3 -, and Pt/ LaMnO_3 -coated monoliths. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 51, n. 50, p. 16278–16287, 2012. doi:10.1021/ie3021686.
- 19 ADHIKARI, S. et al. Conversion of glycerol to hydrogen via a steam reforming process over nickel catalysts. *Energy & Fuels*, v. 22, n. 2, p. 1220–1226, 2008. doi:10.1021/ef700520f.
- 20 VAIDYA, P. D.; RODRIGUES, A. E. Glycerol reforming for hydrogen production: A review. *Chemical Engineering & Technology*, v. 32, n. 10, p. 1463–1469, 2009. doi:10.1002/ceat.200900120.
- 21 FERNÁNDEZ, P. S. et al. Establishing a link between well-ordered Pt(100) surfaces and real systems: How do random superficial defects influence the electro-oxidation of glycerol? *ACS Catalysis*, v. 5, n. 7, p. 4227–4236, 2015. doi:10.1021/acscatal.5b00451.
- 22 FERNÁNDEZ, P. S. et al. How do random superficial defects influence the electro-oxidation of glycerol on Pt(111) surfaces? *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 18, n. 36, p. 25582–25591, 2016. doi:10.1039/c6cp04768h.
- 23 SÁNCHEZ, N.; ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F. Sorption enhanced steam reforming of glycerol: Use of La-modified $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ as catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 55, n. 13, p. 3736–3741, 2016. doi:10.1021/acs.iecr.5b04084.

- 24 CARRETTE, L.; FRIEDRICH, K. A.; STIMMING, U. Fuel cells - fundamentals and applications. *Fuel Cells*, v. 1, n. 1, p. 5–39, 2001. doi:10.1002/1615-6854(200105)1:1<5::aid-fuce5>3.0.co;2-g.
- 25 GIDDEY, S. et al. A comprehensive review of direct carbon fuel cell technology. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 38, n. 3, p. 360–399, 2012. doi:10.1016/j.pecs.2012.01.003.
- 26 BADWAL, S. et al. Direct ethanol fuel cells for transport and stationary applications – A comprehensive review. *Applied Energy*, v. 145, p. 80–103, 2015. doi:10.1016/j.apenergy.2015.02.002.
- 27 KOUTINAS, A. A. et al. Valorization of industrial waste and by-product streams via fermentation for the production of chemicals and biopolymers. *Chemical Society Reviews*, v. 43, n. 8, p. 2587–2627, 2014. doi:10.1039/c3cs60293a.
- 28 KENT, J. A.; BOMMARAJU, T.; BARNICKI, S. D. *Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology*. 13th. ed. New York: Springer International Publishing, 2017.
- 29 SOMORJAI, G. A.; LI, Y. *Introduction to surface chemistry and catalysis*. 2nd. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2011.
- 30 PALOMINO-ROMERO, J. A. et al. Tratamentos dos efluentes gerados na produção de biodiesel. *Química Nova*, v. 35, n. 2, p. 367–378, 2012. doi:10.1590/s0100-40422012000200025.
- 31 LAM, M. K.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. *Biotechnology Advances*, v. 28, n. 4, p. 500–518, 2010. doi:10.1016/j.biotechadv.2010.03.002.
- 32 CARRETTIN, S. et al. Oxidation of glycerol using supported Pt, Pd and Au catalysts. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 5, n. 6, p. 1329–1336, 2003. doi:10.1039/b212047j.
- 33 GAO, J. et al. Oxidation of glycerol with oxygen in a base-free aqueous solution over Pt/AC and Pt/MWNTs catalysts. *Catalysis Letters*, v. 130, n. 1-2, p. 185–191, 2009. doi:10.1007/s10562-009-9849-6.
- 34 GANDARIAS, I. et al. Hydrogenolysis of glycerol to propanediols over a Pt/ASA catalyst: The role of acid and metal sites on product selectivity and the reaction mechanism. *Applied Catalysis B*, v. 97, n. 1–2, p. 248–256, 2010. doi:10.1016/j.apcatb.2010.04.008.
- 35 CHO, H. J.; CHANG, C.-C.; FAN, W. Base free, one-pot synthesis of lactic acid from glycerol using a bifunctional Pt/Sn-MFI catalyst. *Green Chemistry*, v. 16, n. 7, p. 3428–3433, 2014. doi:10.1039/c4gc00723a.
- 36 JIANG, X. et al. Photocatalytic reforming of glycerol for H₂ evolution on Pt/TiO₂: Fundamental understanding the effect of co-catalyst Pt and the Pt deposition route. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 3, n. 5, p. 2271–2282, 2015. doi:10.1039/c4ta06052k.

- 37 ZHANG, M. et al. Selective oxidation of glycerol over carbon nanofibers supported Pt catalysts in a base-free aqueous solution. *Catalysis Communications*, v. 59, p. 5–9, 2015. doi:10.1016/j.catcom.2014.09.036.
- 38 GOMES, J. F.; TREMILIOSI-FILHO, G. Spectroscopic studies of the glycerol electro-oxidation on polycrystalline Au and Pt surfaces in acidic and alkaline media. *Electrocatalysis*, v. 2, n. 2, p. 96–105, 2011. doi:10.1007/s12678-011-0039-0.
- 39 GOMES, J. F. et al. The influence of the Pt crystalline surface orientation on the glycerol electro-oxidation in acidic media. *Electrochimica Acta*, v. 76, p. 88–93, 2012. doi:10.1016/j.electacta.2012.04.144.
- 40 GOMES, J. F. et al. Insights into the adsorption and electro-oxidation of glycerol: Self-inhibition and concentration effects. *Journal of Catalysis*, v. 301, p. 154–161, 2013. doi:10.1016/j.jcat.2013.02.007.
- 41 ANGELUCCI, C. A. et al. The significance of non-covalent interactions on the electro-oxidation of alcohols on Pt and Au in alkaline media. *Electrochemistry Communications*, v. 33, p. 10–13, 2013. doi:10.1016/j.elecom.2013.03.039.
- 42 FERNÁNDEZ, P. S. et al. Evidence for independent glycerol electrooxidation behavior on different ordered domains of polycrystalline platinum. *ChemElectroChem*, v. 2, n. 2, p. 263–268, 2015. doi:10.1002/celec.201402291.
- 43 CIFTCI, A.; LIGTHART, D. A. J. M.; HENSEN, E. J. M. Aqueous phase reforming of glycerol over Re-promoted Pt and Rh catalysts. *Green Chemistry*, v. 16, n. 2, p. 853–863, 2014. doi:10.1039/c3gc42046a.
- 44 CIFTCI, A. et al. Pt-Re synergy in aqueous-phase reforming of glycerol and the water–gas shift reaction. *Journal of Catalysis*, v. 311, p. 88–101, 2014. doi:10.1016/j.jcat.2013.11.011.
- 45 ANTOLINI, E.; SALGADO, J. R.; GONZALEZ, E. R. The methanol oxidation reaction on platinum alloys with the first row transition metals. *Applied Catalysis B*, v. 63, n. 1-2, p. 137–149, 2006. doi:10.1016/j.apcatb.2005.09.014.
- 46 PAPADIMITRIOU, S. et al. Methanol oxidation at Pt-Cu, Pt-Ni, and Pt-Co electrode coatings prepared by a galvanic replacement process. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 114, n. 11, p. 5217–5223, 2010. doi:10.1021/jp911568g.
- 47 LEE, S. et al. The promotional effect of Ni on bimetallic PtNi/C catalysts for glycerol electrooxidation. *Applied Catalysis A*, v. 429-430, p. 39–47, 2012. doi:10.1016/j.apcata.2012.04.002.
- 48 PARREIRA, L. S. et al. PtSnNi/C nanoparticle electrocatalysts for the ethanol oxidation reaction: Ni stability study. *Electrochimica Acta*, v. 96, p. 243–252, 2013. doi:10.1016/j.electacta.2013.02.054.

- 49 PARK, K.-W. et al. Chemical and electronic effects of Ni in Pt/Ni and Pt/Ru/Ni alloy nanoparticles in methanol electrooxidation. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 106, n. 8, p. 1869–1877, 2002. doi:10.1021/jp013168v.
- 50 PARK, K.-W.; CHOI, J.-H.; SUNG, Y.-E. Structural, chemical, and electronic properties of Pt/Ni thin film electrodes for methanol electrooxidation. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 107, n. 24, p. 5851–5856, 2003. doi:10.1021/jp0340966.
- 51 ZHENG, J. et al. Platinum–ruthenium nanotubes and platinum–ruthenium coated copper nanowires as efficient catalysts for electro-oxidation of methanol. *ACS Catalysis*, v. 5, n. 3, p. 1468–1474, 2015. doi:10.1021/cs501449y.
- 52 LIU, B.; GREELEY, J. Decomposition pathways of glycerol via C–H, O–H, and C–C bond scission on Pt(111): A density functional theory study. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 115, n. 40, p. 19702–19709, 2011. doi:10.1021/jp202923w.
- 53 COLL, D. et al. Stability of intermediates in the glycerol hydrogenolysis on transition metal catalysts from first principles. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 13, n. 4, p. 1448–1456, 2011. doi:10.1039/c0cp00858c.
- 54 TERESHCHUK, P.; DA SILVA, J. L. F. Ethanol and water adsorption on close-packed 3d, 4d, and 5d transition-metal surfaces: A density functional theory investigation with van der Waals correction. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 116, n. 46, p. 24695–24705, 2012. doi:10.1021/jp308870d.
- 55 TERESHCHUK, P.; DA SILVA, J. L. F. Density functional investigation of the adsorption of ethanol–water mixture on the Pt(111) surface. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 117, n. 33, p. 16942–16952, 2013. doi:10.1021/jp403352u.
- 56 TERESHCHUK, P.; CHAVES, A. S.; DA SILVA, J. L. F. Glycerol adsorption on platinum surfaces: A density functional theory investigation with van der Waals corrections. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 118, n. 28, p. 15251–15259, 2014. doi:10.1021/jp502969s.
- 57 DU, P.; WU, P.; CAI, C. Mechanistic insight into the facet-dependent adsorption of methanol on a Pt₃Ni nanocatalyst. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 119, n. 32, p. 18352–18363, 2015. doi:10.1021/acs.jpcc.5b05112.
- 58 DU, P.; WU, P.; CAI, C. Mechanism of methanol decomposition on the Pt₃Ni(111) surface: DFT study. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 121, n. 17, p. 9348–9360, 2017. doi:10.1021/acs.jpcc.7b01114.
- 59 TERESHCHUK, P. et al. Glycerol adsorption on a defected Pt₆/Pt(100) substrate: A density functional theory investigation within the D3 van der Waals correction. *RSC Advances*, v. 7, n. 28, p. 17122–17127, 2017. doi:10.1039/c7ra00976c.
- 60 GRIMME, S. et al. A consistent and accurate *Ab initio* parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H–Pu. *The Journal of Chemical Physics*, v. 132, n. 15, p. 154104, 2010. doi:10.1063/1.3382344.

- 61 BALTRUSAITIS, J.; VALTER, M.; HELLMAN, A. Geometry and electronic properties of glycerol adsorbed on bare and transition-metal surface-alloyed Au(111): A density functional theory study. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 120, n. 3, p. 1749–1757, 2016. doi:10.1021/acs.jpcc.5b11544.
- 62 BARBELLI, M. L.; SANTORI, G. F.; NICHIO, N. N. Aqueous phase hydrogenolysis of glycerol to bio-propylene glycol over Pt–Sn catalysts. *Bioresource Technology*, v. 111, p. 500–503, 2012. doi:10.1016/j.biortech.2012.02.053.
- 63 PASTOR-PÉREZ, L. et al. Bimetallic PtSn/C catalysts obtained via SOMC/M for glycerol steam reforming. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 459, p. 160–166, 2015. doi:10.1016/j.jcis.2015.08.007.
- 64 KRESSE, G.; HAFNER, J. Ab initio molecular dynamics for open-shell transition metals. *Physical Review B*, v. 48, n. 17, p. 13115–13118, 1993. doi:10.1103/physrevb.48.13115.
- 65 KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, v. 54, n. 16, p. 11169–11186, 1996. doi:10.1103/physrevb.54.11169.
- 66 PLIMPTON, S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of Computational Physics*, v. 117, n. 1, p. 1–19, 1995. doi:10.1006/jcph.1995.1039.
- 67 AKTULGA, H. et al. Parallel reactive molecular dynamics: Numerical methods and algorithmic techniques. *Parallel Computing*, v. 38, n. 4-5, p. 245–259, 2012. doi:10.1016/j.parco.2011.08.005.
- 68 SCHRÖDINGER, E. An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. *Physical Review*, v. 28, n. 6, p. 1049–1070, 1926. doi:10.1103/physrev.28.1049.
- 69 LEVINE, I. *Quantum chemistry*. 5th. ed. New Jersey: Prentice-Hall Of India Pvt. Limited, 1999.
- 70 BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. *AnnPhys*, v. 389, n. 20, p. 457–484, 1927. doi:10.1002/andp.19273892002.
- 71 VIANNA, J.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. *Teoria quântica de moléculas e sólidos: Simulação Computacional*. 1st. ed. São Paulo: Livraria da Física, 2004.
- 72 SHAVITT, I. The history and evolution of configuration interaction. *Molecular Physics*, v. 94, n. 1, p. 3–17, 1998. doi:10.1080/00268979809482290.
- 73 MØLLER, C.; PLESSET, M. S. Note on an approximation treatment for many-electron systems. *Physical Review*, v. 46, n. 7, p. 618–622, 1934. doi:10.1103/physrev.46.618.
- 74 JENSEN, F. *Introduction to computational chemistry*. 2nd. ed. New York: John Wiley & Sons, Ltd, 2007.

- 75 THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, v. 23, n. 05, p. 542–548, 1927. doi:10.1017/s0305004100011683.
- 76 DIRAC, P. A. M. Note on exchange phenomena in the thomas atom. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, v. 26, n. 03, p. 376–385, 1930. doi:10.1017/s0305004100016108.
- 77 TELLER, E. On the stability of molecules in the Thomas-Fermi theory. *Reviews of Modern Physics*, v. 34, n. 4, p. 627–631, 1962. doi:10.1103/revmodphys.34.627.
- 78 BALÀZS, N. L. Formation of stable molecules within the statistical theory of atoms. *Physical Review*, v. 156, n. 1, p. 42–47, 1967. doi:10.1103/physrev.156.42.
- 79 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, v. 136, n. 3B, p. B864–B871, 1964. doi:10.1103/physrev.136.b864.
- 80 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, 1965. doi:10.1103/physrev.140.a1133.
- 81 PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, v. 23, n. 10, p. 5048–5079, 1981. doi:10.1103/physrevb.23.5048.
- 82 PERDEW, J. P.; WANG, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, v. 45, n. 23, p. 13244–13249, 1992. doi:10.1103/physrevb.45.13244.
- 83 PERDEW, J. P. et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B*, v. 46, n. 11, p. 6671–6687, 1992. doi:10.1103/physrevb.46.6671.
- 84 BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. the role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, v. 98, n. 7, p. 5648–5652, 1993. doi:10.1063/1.464913.
- 85 PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, v. 77, n. 18, p. 3865–3868, 1996. doi:10.1103/physrevlett.77.3865.
- 86 PERDEW, J. P.; ERNZERHOF, M.; BURKE, K. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. *The Journal of Chemical Physics*, v. 105, n. 22, p. 9982–9985, 1996. doi:10.1063/1.472933.
- 87 HEYD, J.; SCUSERIA, G. E.; ERNZERHOF, M. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. *The Journal of Chemical Physics*, v. 118, n. 18, p. 8207–8215, 2003. doi:10.1063/1.1564060.
- 88 SLATER, J. C. A simplification of the Hartree-Fock method. *Physical Review*, v. 81, n. 3, p. 385–390, 1951. doi:10.1103/physrev.81.385.

- 89 CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letters*, v. 45, n. 7, p. 566–569, 1980. doi:10.1103/physrevlett.45.566.
- 90 VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: A critical analysis. *Canadian Journal of Physics*, v. 58, n. 8, p. 1200–1211, 1980. doi:10.1139/p80-159.
- 91 TAO, J. et al. Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids. *Physical Review Letters*, v. 91, n. 14, p. 146401, 2003. doi:10.1103/physrevlett.91.146401.
- 92 BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, v. 38, n. 6, p. 3098–3100, 1988. doi:10.1103/physreva.38.3098.
- 93 LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, v. 37, n. 2, p. 785–789, 1988. doi:10.1103/physrevb.37.785.
- 94 AUTUMN, K. et al. Evidence for van der Waals adhesion in gecko setae. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, v. 99, n. 19, p. 12252–12256, 2002. doi:10.1073/pnas.192252799.
- 95 LANGRETH, D. C. et al. A density functional for sparse matter. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 21, n. 8, p. 084203, 2009. doi:10.1088/0953-8984/21/8/084203.
- 96 TKATCHENKO, A. et al. Van der Waals interactions between organic adsorbates and at organic/inorganic interfaces. *MRS Bulletin*, v. 35, n. 06, p. 435–442, 2010. doi:10.1557/mrs2010.581.
- 97 GRIMME, S. Density functional theory with London dispersion corrections. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, v. 1, n. 2, p. 211–228, 2011. doi:10.1002/wcms.30.
- 98 BERLAND, K. et al. van der Waals density functionals built upon the electron-gas tradition: Facing the challenge of competing interactions. *The Journal of Chemical Physics*, v. 140, n. 18, p. 18A539, 2014. doi:10.1063/1.4871731.
- 99 BECKE, A. D. Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics. *The Journal of Chemical Physics*, v. 140, n. 18, p. 18A301, 2014. doi:10.1063/1.4869598.
- 100 LONDON, F. The general theory of molecular forces. *Transactions of the Faraday Society*, v. 33, p. 8b, 1937. doi:10.1039/tf937330008b.
- 101 VYDROV, O. A.; VOORHIS, T. V. Dispersion interactions from a local polarizability model. *Physical Review A*, v. 81, n. 6, p. 062708, 2010. doi:10.1103/physreva.81.062708.

- 102 VYDROV, O. A.; VAN VOORHIS, T. Nonlocal van der Waals density functional: The simpler the better. *The Journal of Chemical Physics*, v. 133, n. 24, p. 244103, 2010. doi:10.1063/1.3521275.
- 103 GRIMME, S. Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections. *Journal of Computational Chemistry*, v. 25, n. 12, p. 1463–1473, 2004. doi:10.1002/jcc.20078.
- 104 GRIMME, S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of Computational Chemistry*, v. 27, n. 15, p. 1787–1799, 2006. doi:10.1002/jcc.20495.
- 105 TKATCHENKO, A.; SCHEFFLER, M. Accurate molecular van der Waals interactions from ground-state electron density and free-atom reference data. *Physical Review Letters*, v. 102, n. 7, p. 073005, 2009. doi:10.1103/physrevlett.102.073005.
- 106 TKATCHENKO, A. et al. Accurate and efficient method for many-body van der Waals interactions. *Physical Review Letters*, v. 108, n. 23, 2012. doi:10.1103/physrevlett.108.236402.
- 107 FREIRE, R. L. H. et al. Comparison of the performance of van der Waals dispersion functionals in the description of water and ethanol on transition metal surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 122, n. 3, p. 1577–1588, 2018. doi:10.1021/acs.jpcc.7b09749.
- 108 KITTEL, C. *Introduction to Solid State Physics*. 7th. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1996.
- 109 ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. M. *Solid state physics*. 1st. ed. New York: Holt-Saunders International Editions, 1976.
- 110 BALDERESCHI, A. Mean-value point in the Brillouin zone. *Physical Review B*, v. 7, n. 12, p. 5212–5215, 1973. doi:10.1103/physrevb.7.5212.
- 111 CHADI, D. J.; COHEN, M. L. Special points in the Brillouin zone. *Physical Review B*, v. 8, n. 12, p. 5747–5753, 1973. doi:10.1103/physrevb.8.5747.
- 112 MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for Brillouin-one integrations. *Physical Review B*, v. 13, n. 12, p. 5188–5192, 1976. doi:10.1103/physrevb.13.5188.
- 113 EVARESTOV, R. A.; SMIRNOV, V. P. Special points of the Brillouin zone and their use in the solid state theory. *Physica Status Solidi (b)*, v. 119, n. 1, p. 9–40, 1983. doi:10.1002/pssb.2221190102.
- 114 SCHWERDTFEGGER, P. The pseudopotential approximation in electronic structure theory. *ChemPhysChem*, v. 12, n. 17, p. 3143–3155, 2011. doi:10.1002/cphc.201100387.
- 115 SLATER, J. C. Wave functions in a periodic potential. *Physical Review*, v. 51, n. 10, p. 846–851, 1937. doi:10.1103/physrev.51.846.

- 116 BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method. *Physical Review B*, v. 50, n. 24, p. 17953–17979, 1994. doi:10.1103/physrevb.50.17953.
- 117 ALDER, B. J.; WAINWRIGHT, T. E. Studies in molecular dynamics. I. General method. *The Journal of Chemical Physics*, v. 31, n. 2, p. 459–466, 1959. doi:10.1063/1.1730376.
- 118 LAURENDEAU, N. M. *Statistical Thermodynamics: Fundamentals and Applications*. 1st. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2005.
- 119 FRENKEL, D.; SMIT, B. *Understanding molecular simulation*. 2nd. ed. San Diego, CA: Academic Press, 2002.
- 120 VERLET, L. Computer "experiments" on classical fluids. I. thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. *Physical Review*, v. 159, n. 1, p. 98–103, 1967. doi:10.1103/physrev.159.98.
- 121 CORNELL, W. D. et al. A second generation force field for the simulation of proteins, nucleic acids, and organic molecules. *Journal of the American Chemical Society*, v. 117, n. 19, p. 5179–5197, 1995. doi:10.1021/ja00124a002.
- 122 SCOTT, W. R. P. et al. The GROMOS biomolecular simulation program package. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 103, n. 19, p. 3596–3607, 1999. doi:10.1021/jp984217f.
- 123 BROOKS, B. R. et al. CHARMM: The biomolecular simulation program. *Journal of Computational Chemistry*, v. 30, n. 10, p. 1545–1614, 2009. doi:10.1002/jcc.21287.
- 124 TERSOFF, J. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems. *Physical Review B*, v. 37, n. 12, p. 6991–7000, 1988. doi:10.1103/physrevb.37.6991.
- 125 BRENNER, D. W. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films. *Physical Review B*, v. 42, n. 15, p. 9458–9471, 1990. doi:10.1103/physrevb.42.9458.
- 126 VAN DUIN, A. C. T. et al. ReaxFF: a reactive force field for hydrocarbons. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 105, n. 41, p. 9396–9409, 2001. doi:10.1021/jp004368u.
- 127 VAN DUIN, A. C. T. et al. ReaxFF_{siO} reactive force field for silicon and silicon oxide systems. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 107, n. 19, p. 3803–3811, 2003. doi:10.1021/jp0276303.
- 128 CHENOWETH, K.; VAN DUIN, A. C. T.; GODDARD, W. A. ReaxFF reactive force field for molecular dynamics simulations of hydrocarbon oxidation. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 112, n. 5, p. 1040–1053, 2008. doi:10.1021/jp709896w.
- 129 PLIMPTON, S. J.; THOMPSON, A. P. Computational aspects of many-body potentials. *MRS Bulletin*, v. 37, n. 05, p. 513–521, 2012. doi:10.1557/mrs.2012.96.
- 130 MORTIER, W. J.; GHOSH, S. K.; SHANKAR, S. Electronegativity-equalization method for the calculation of atomic charges in molecules. *Journal of the American Chemical Society*, v. 108, n. 15, p. 4315–4320, 1986. doi:10.1021/ja00275a013.

- 131 CHEN, Y.; SALCICCIOLI, M.; VLACHOS, D. G. An efficient reaction pathway search method applied to the decomposition of glycerol on platinum. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 115, n. 38, p. 18707–18720, 2011. doi:10.1021/jp205483m.
- 132 LIU, B.; GREELEY, J. Density functional theory study of selectivity considerations for C–C versus C–O bond scission in glycerol decomposition on Pt(111). *Topics in Catalysis*, v. 55, n. 5-6, p. 280–289, 2012. doi:10.1007/s11244-012-9806-2.
- 133 LIU, B.; GREELEY, J. A density functional theory analysis of trends in glycerol decomposition on close-packed transition metal surfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 15, n. 17, p. 6475–6485, 2013. doi:10.1039/c3cp44088e.
- 134 PAUL, J.-F.; SAUTET, P. Influence of the surface atom metallic coordination in the adsorption of ethylene on a platinum surface: A theoretical study. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 98, n. 42, p. 10906–10912, 1994. doi:10.1021/j100093a037.
- 135 HOUSMANS, T. H. M.; KOPER, M. T. M. Methanol oxidation on stepped Pt[$n(111) \times (110)$] electrodes: A chronoamperometric study. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 107, n. 33, p. 8557–8567, 2003. doi:10.1021/jp034291k.
- 136 LAI, S. C. S. et al. Mechanisms of carbon monoxide and methanol oxidation at single-crystal electrodes. *Topics in Catalysis*, v. 46, n. 3-4, p. 320–333, 2007. doi:10.1007/s11244-007-9010-y.
- 137 GARCÍA, G. et al. Influence of beryllium cations on the electrochemical oxidation of methanol on stepped platinum surfaces in alkaline solution. *Surface Science*, v. 631, p. 267–271, 2015. doi:10.1016/j.susc.2014.06.012.
- 138 MACIÁ, M. et al. On the kinetics of oxygen reduction on platinum stepped surfaces in acidic media. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 564, p. 141–150, 2004. doi:10.1016/j.jelechem.2003.09.035.
- 139 KUZUME, A.; HERRERO, E.; FELIU, J. M. Oxygen reduction on stepped platinum surfaces in acidic media. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 599, n. 2, p. 333–343, 2007. doi:10.1016/j.jelechem.2006.05.006.
- 140 HITOTSUYANAGI, A.; NAKAMURA, M.; HOSHI, N. Structural effects on the activity for the oxygen reduction reaction on $n(111)$ –(100) series of Pt: Correlation with the oxide film formation. *Electrochimica Acta*, v. 82, p. 512–516, 2012. doi:10.1016/j.electacta.2012.03.133.
- 141 GARCIA, A. C. et al. Strong impact of platinum surface structure on primary and secondary alcohol oxidation during electro-oxidation of glycerol. *ACS Catalysis*, v. 6, n. 7, p. 4491–4500, 2016. doi:10.1021/acscatal.6b00709.
- 142 CAO, D. et al. Mechanisms of methanol decomposition on platinum: A combined experimental and *ab initio* approach. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 109, n. 23, p. 11622–11633, 2005. doi:10.1021/jp0501188.

- 143 WANG, H.-F.; LIU, Z.-P. Comprehensive mechanism and structure-sensitivity of ethanol oxidation on platinum: New transition-state searching method for resolving the complex reaction network. *Journal of the American Chemical Society*, v. 130, n. 33, p. 10996–11004, 2008. doi:10.1021/ja801648h.
- 144 DA SILVA, J. L.; STAMPFL, C.; SCHEFFLER, M. Converged properties of clean metal surfaces by all-electron first-principles calculations. *Surface Science*, v. 600, n. 3, p. 703–715, 2006. doi:10.1016/j.susc.2005.12.008.
- 145 AMARAL, R. C. et al. The role of low-coordinated sites on the adsorption of glycerol on defected Pt_n/Pt(111) substrates: A density functional investigation within the D3 van der Waals correction. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 121, n. 6, p. 3445–3454, 2017. doi:10.1021/acs.jpcc.6b12238.
- 146 QIAO, B. et al. Single-atom catalysis of CO oxidation using Pt₁/FeO_x. *Nature Chemistry*, v. 3, n. 8, p. 634–641, 2011. doi:10.1038/nchem.1095.
- 147 ZHAI, Y. et al. Alkali-stabilized Pt-OH_x species catalyze low-temperature water-gas shift reactions. *Science*, v. 329, n. 5999, p. 1633–1636, 2010. doi:10.1126/science.1192449.
- 148 HOPPE, R. Effective coordination numbers (ECoN) and mean active fictive ionic radii (MEFIR). *Zeitschrift für Kristallographie*, v. 150, n. 1-4, p. 23–52, 1979. doi:10.1524/zkri.1979.150.1-4.23.
- 149 DA SILVA, J. L. F. Effective coordination concept applied for phase change (GeTe)_m(Sb₂Te₃)_n compounds. *Journal of Applied Physics*, v. 109, n. 2, p. 023502, 2011. doi:10.1063/1.3533422.
- 150 FEIBELMAN, P. J.; NELSON, J. S.; KELLOGG, G. L. Energetics of Pt adsorption on Pt(111). *Physical Review B*, v. 49, n. 15, p. 10548–10556, 1994. doi:10.1103/physrevb.49.10548.
- 151 SMOLUCHOWSKI, R. Anisotropy of the electronic work function of metals. *Physical Review*, v. 60, n. 9, p. 661–674, 1941. doi:10.1103/physrev.60.661.
- 152 FREIRE, R. L. H.; KIEJNA, A.; DA SILVA, J. L. F. Adsorption of Rh, Pd, Ir, and Pt on the Au(111) and Cu(111) surfaces: A density functional theory investigation. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 118, n. 33, p. 19051–19061, 2014. doi:10.1021/jp5033228.
- 153 HAMMER, B.; NØRSKOV, J. Electronic factors determining the reactivity of metal surfaces. *Surface Science*, v. 343, n. 3, p. 211–220, 1995. doi:10.1016/0039-6028(96)80007-0.
- 154 HAMMER, B.; NØRSKOV, J. K. Why gold is the noblest of all the metals. *Nature*, v. 376, n. 6537, p. 238–240, 1995. doi:10.1038/376238a0.
- 155 CALLAM, C. S. et al. Computational analysis of the potential energy surfaces of glycerol in the gas and aqueous phases: Effects of level of theory, basis set, and solvation on strongly intramolecularly hydrogen-bonded systems. *Journal of the American Chemical Society*, v. 123, n. 47, p. 11743–11754, 2001. doi:10.1021/ja011785r.

- 156 SIMONETTI, D. A.; KUNKES, E. L.; DUMESIC, J. A. Gas-phase conversion of glycerol to synthesis gas over carbon-supported platinum and platinum–rhenium catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 247, n. 2, p. 298–306, 2007. doi:10.1016/j.jcat.2007.01.022.
- 157 SLATER, J. C. Atomic radii in crystals. *The Journal of Chemical Physics*, v. 41, n. 10, p. 3199–3204, 1964. doi:10.1063/1.1725697.
- 158 FREIRE, R. L. H.; KIEJNA, A.; DA SILVA, J. L. F. Adsorption of water and ethanol on noble and transition-metal substrates: A density functional investigation within van der Waals corrections. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 18, n. 42, p. 29526–29536, 2016. doi:10.1039/c6cp05620b.
- 159 SCHEFFLER, M.; STAMPFL, C. Theory of adsorption on metal substrates. In: HORN, K.; SCHEFFLER, M. (Eds.) *Handbook of surface science*. Amsterdam: Elsevier, 2000. (p. 285–356).
- 160 PAULING, L. *The nature of the chemical bond*. 3rd. ed. Ithaca: Cornell University Press, 1960.
- 161 KITCHIN, J. R. et al. Modification of the surface electronic and chemical properties of Pt(111) by subsurface 3d transition metals. *The Journal of Chemical Physics*, v. 120, n. 21, p. 10240–10246, 2004. doi:10.1063/1.1737365.
- 162 KITCHIN, J. R. et al. Role of strain and ligand effects in the modification of the electronic and chemical properties of bimetallic surfaces. *Physical Review Letters*, v. 93, n. 15, p. 156801, 2004. doi:10.1103/physrevlett.93.156801.
- 163 STRASSER, P. et al. Lattice-strain control of the activity in dealloyed core-shell fuel cell catalysts. *Nature Chemistry*, v. 2, p. 454, 2010.
- 164 WU, J. et al. Icosahedral platinum alloy nanocrystals with enhanced electrocatalytic activities. *Journal of the American Chemical Society*, v. 134, n. 29, p. 11880–11883, 2012. doi:10.1021/ja303950v.
- 165 OU, L. The origin of enhanced electrocatalytic activity of Pt–M (M=Fe, Co, Ni, Cu, and W) alloys in PEM fuel cell cathodes: A DFT computational study. *Computational & Theoretical Chemistry*, v. 1048, p. 69–76, 2014. doi:10.1016/j.comptc.2014.09.017.
- 166 SEMINOVSKI, Y. et al. The role of the cationic Pt sites in the adsorption properties of water and ethanol on the Pt₄/Pt(111) and Pt₄/CeO₂(111) substrates: A density functional theory investigation. *The Journal of Chemical Physics*, v. 145, n. 12, p. 124709, 2016. doi:10.1063/1.4963162.
- 167 SEMINOVSKI, Y. et al. The role of the anionic and cationic Pt sites in the adsorption site preference of water and ethanol on defected Pt₄/Pt(111) substrates: A density functional theory investigation within the D3 van der Waals corrections. *Surface Science*, v. 667, p. 84–91, 2018. doi:10.1016/j.susc.2017.10.002.

- 168 STAMENKOVIĆ, V. et al. Surface composition effects in electrocatalysis: Kinetics of oxygen reduction on well-defined Pt₃Ni and Pt₃Co alloy surfaces. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 106, n. 46, p. 11970–11979, 2002. doi:10.1021/jp021182h.
- 169 STAMENKOVIĆ, V. R. et al. Effect of surface composition on electronic structure, stability, and electrocatalytic properties of Pt-transition metal alloys: Pt-skin versus Pt-skeleton surfaces. *Journal of the American Chemical Society*, v. 128, n. 27, p. 8813–8819, 2006. doi:10.1021/ja0600476.
- 170 STAMENKOVIĆ, V. R. et al. Trends in electrocatalysis on extended and nanoscale Pt-bimetallic alloy surfaces. *Nature Materials*, v. 6, n. 3, p. 241–247, 2007. doi:10.1038/nmat1840.
- 171 STAMENKOVIĆ, V. R. et al. Improved oxygen reduction activity on Pt₃Ni(111) via increased surface site availability. *Science*, v. 315, n. 5811, p. 493–497, 2007. doi:10.1126/science.1135941.
- 172 WALKER, R.; DARBY, J. Thermodynamic properties of solid nickel-platinum alloys. *Acta Metallurgica*, v. 18, n. 12, p. 1261–1266, 1970. doi:10.1016/0001-6160(70)90156-2.
- 173 DOWBEN, P. A.; MILLER, A. H.; VOOK, R. W. Surface segregation from gold alloys. *Gold Bulletin*, v. 20, n. 3, p. 54–65, 1987. doi:10.1007/bf03214658.
- 174 DODSON, B. W. Strain-induced surface segregation and ordering in pseudomorphic metal-alloy overlayers. *Physical Review B*, v. 36, n. 12, p. 6288–6291, 1987. doi:10.1103/physrevb.36.6288.
- 175 PENG, L.; DUYNE, R. P. V.; MARKS, L. D. Strain-induced segregation in bimetallic multiply twinned particles. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 6, n. 10, p. 1930–1934, 2015. doi:10.1021/acs.jpcllett.5b00706.
- 176 YANG, H. et al. Structure and electrocatalytic activity of carbon-supported Pt–Ni alloy nanoparticles toward the oxygen reduction reaction. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 108, n. 30, p. 11024–11034, 2004. doi:10.1021/jp049034.
- 177 VEGARD, L. Die konstitution der mischkristalle und die raumfüllung der atome. *Zeitschrift für Physik*, v. 5, n. 1, p. 17–26, 1921. doi:10.1007/bf01349680.
- 178 NØRSKOV, J. et al. Universality in heterogeneous catalysis. *Journal of Catalysis*, v. 209, n. 2, p. 275–278, 2002. doi:10.1006/jcat.2002.3615.
- 179 LØVVIK, O. Surface segregation in palladium based alloys from density-functional calculations. *Surface Science*, v. 583, n. 1, p. 100–106, 2005. doi:10.1016/j.susc.2005.03.028.
- 180 COSTA-AMARAL, R.; DA SILVA, J. L. F. The adsorption of alcohols on strained Pt₃Ni(111) substrates: A density functional investigation within the D3 van der Waals correction. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 20, n. 37, p. 24210–24221, 2018. doi:10.1039/c8cp02874e.

- 181 KITCHIN, J. R. et al. Elucidation of the active surface and origin of the weak metal–hydrogen bond on Ni/Pt(111) bimetallic surfaces: A surface science and density functional theory study. *Surface Science*, v. 544, n. 2-3, p. 295–308, 2003. doi:10.1016/j.susc.2003.09.007.
- 182 MITTENDORFER, F.; EICHLER, A.; HAFNER, J. Structural, electronic and magnetic properties of nickel surfaces. *Surface Science*, v. 423, n. 1, p. 1–11, 1999. doi:10.1016/s0039-6028(98)00892-9.
- 183 SINGH-MILLER, N. E.; MARZARI, N. Surface energies, work functions, and surface relaxations of low-index metallic surfaces from first principles. *Physical Review B*, v. 80, n. 23, p. 235407, 2009. doi:10.1103/physrevb.80.235407.
- 184 SACHTLER, W.; DORGELO, G. The surface of copper-nickel alloy films : I. work function and phase composition. *Journal of Catalysis*, v. 4, n. 6, p. 654–664, 1965. doi:10.1016/0021-9517(65)90265-4.
- 185 ZEPPENFELD, P. *Physics of covered solid surfaces, Landolt-Börnstein, new series, group iii, vol. 42: Numerical data and functional relationships in science and technology, subvol. a: Adsorbed layers on surfaces*. Berlin: Springer-Verlag, 2001.
- 186 ALLRED, A. Electronegativity values from thermochemical data. *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry*, v. 17, n. 3-4, p. 215–221, 1961. doi:10.1016/0022-1902(61)80142-5.
- 187 POPHRISTIC, V.; GOODMAN, L. Origin of staggered conformational preference in methanol. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 106, n. 8, p. 1642–1646, 2002. doi:10.1021/jp014287d.
- 188 DURIG, J. R. et al. Raman spectra of gases. XVI. Torsional Transitions in Ethanol and Ethanethiol, journal = jphyschem., v. 79, n. 10, p. 988–993, 1975. doi:10.1021/j100577a009.
- 189 SCHIEL, D.; RICHTER, W. Effect of the internal rotation of the OH group on the OH stretching vibrational Raman profile of ethanol in the gas phase. *The Journal of Chemical Physics*, v. 78, n. 11, p. 6559–6562, 1983. doi:10.1063/1.444703.
- 190 STAMENKOVIĆ, V. et al. Changing the activity of electrocatalysts for oxygen reduction by tuning the surface electronic structure. *Angewandte Chemie*, v. 118, n. 18, p. 2963–2967, 2006. doi:10.1002/ange.200504386.
- 191 SENFTLE, T. P. et al. The ReaxFF reactive force-field: Development, applications and future directions. *npj Computational Materials*, v. 2, n. 1, p. 1–14, 2016. doi:10.1038/npjcompumats.2015.11.
- 192 FANTAUZZI, D. et al. Development of a ReaxFF potential for Pt–O systems describing the energetics and dynamics of Pt-oxide formation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 16, n. 42, p. 23118–23133, 2014. doi:10.1039/c4cp03111c.
- 193 RAJU, M. et al. ReaxFF reactive force field study of the dissociation of water on titania surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 117, n. 20, p. 10558–10572, 2013. doi:10.1021/jp402139h.

- 194 RAJU, M.; VAN DUIN, A. C. T.; FICHTHORN, K. A. Mechanisms of oriented attachment of TiO₂ nanocrystals in vacuum and humid environments: Reactive molecular dynamics. *Nano Letters*, v. 14, n. 4, p. 1836–1842, 2014. doi:10.1021/nl404533k.
- 195 ZOU, C.; VAN DUIN, A. C. T.; SORESCU, D. C. Theoretical investigation of hydrogen adsorption and dissociation on iron and iron carbide surfaces using the ReaxFF reactive force field method. *Topics in Catalysis*, v. 55, n. 5-6, p. 391–401, 2012. doi:10.1007/s11244-012-9796-0.
- 196 LUDWIG, J. et al. Dynamics of the dissociation of hydrogen on stepped platinum surfaces using the ReaxFF reactive force field. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, n. 9, p. 4274–4282, 2006. doi:10.1021/jp0561064.
- 197 SENFTLE, T. P.; JANIK, M. J.; VAN DUIN, A. C. T. A ReaxFF investigation of hydride formation in palladium nanoclusters via monte carlo and molecular dynamics simulations. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 118, n. 9, p. 4967–4981, 2014. doi:10.1021/jp411015a.
- 198 GAI, L. et al. Atomistic adsorption of oxygen and hydrogen on platinum catalysts by hybrid grand canonical monte carlo/reactive molecular dynamics. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 120, n. 18, p. 9780–9793, 2016. doi:10.1021/acs.jpcc.6b01064.
- 199 SHIN, Y. K. et al. Development of a ReaxFF reactive force field for the Pt–Ni alloy catalyst. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 120, n. 41, p. 8044–8055, 2016. doi:10.1021/acs.jpca.6b06770.
- 200 MARTÍNEZ, J. M.; MARTÍNEZ, L. Packing optimization for automated generation of complex system's initial configurations for molecular dynamics and docking. *Journal of Computational Chemistry*, v. 24, n. 7, p. 819–825, 2003. doi:10.1002/jcc.10216.
- 201 MARTÍNEZ, L. et al. PACKMOL: A package for building initial configurations for molecular dynamics simulations. *Journal of Computational Chemistry*, v. 30, n. 13, p. 2157–2164, 2009. doi:10.1002/jcc.21224.
- 202 LIDE, D. R. *Crc handbook of chemistry and physics*. 88th. ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 2007.
- 203 EMSLEY, J. *Nature's building blocks: An A-Z guide to the elements*. 2nd. ed. New York: Oxford University Press, 2011.
- 204 SOMORJAI, G.; HOVE, M. V. Adsorbate-induced restructuring of surfaces. *Progress in Surface Science*, v. 30, n. 3-4, p. 201–231, 1989. doi:10.1016/0079-6816(89)90009-9.
- 205 SOMORJAI, G. A. Modern surface science and surface technologies: an introduction. *Chemical Reviews*, v. 96, n. 4, p. 1223–1236, 1996. doi:10.1021/cr950234e.
- 206 GUPTA, R. P. Lattice relaxation at a metal surface. *Physical Review B*, v. 23, n. 12, p. 6265–6270, 1981. doi:10.1103/PhysRevB.23.6265.

- 207 POMPEO, F.; SANTORI, G.; NICHIO, N. N. Hydrogen and/or syngas from steam reforming of glycerol. study of platinum catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, n. 17, p. 8912–8920, 2010. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.06.011.
- 208 CHOE, J.-I.; KIM, B. Determination of proper time step for molecular dynamics simulation. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, v. 21, n. 4, p. 419–424, 200. doi:10.1103/physrev.156.42.
- 209 GONIS, A. *Theoretical materials science: Tracing the electronic origins of materials behavior*. 1st. ed. Warrendale: Materials Research Society, 2000.
- 210 FRANCIS, G. P.; PAYNE, M. C. Finite basis set corrections to total energy pseudopotential calculations. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 2, n. 19, p. 4395–4404, 1990. doi:10.1088/0953-8984/2/19/007.
- 211 DACOSTA, P. G.; NIELSEN, O. H.; KUNC, K. Stress theorem in the determination of static equilibrium by the density functional method. *Journal of Physics C: solid state physics*, v. 19, n. 17, p. 3163–3172, 1986. doi:10.1088/0022-3719/19/17/012.
- 212 NEUGEBAUER, J.; SCHEFFLER, M. Adsorbate-substrate and adsorbate-adsorbate interactions of Na and K adlayers on Al(111). *Physical Review B*, v. 46, n. 24, p. 16067–16080, 1992. doi:10.1103/physrevb.46.16067.
- 213 DAHMANI, C. E. et al. Ni-Pt phase diagram: Experiment and theory. *Physical Review Letters*, v. 55, n. 11, p. 1208–1211, 1985. doi:10.1103/physrevlett.55.1208.
- 214 MUKERJEE, S. et al. Role of structural and electronic properties of Pt and Pt alloys on electrocatalysis of oxygen reduction. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 142, n. 5, p. 1409–1422, 1995. doi:10.1149/1.2048590.
- 215 NOSÉ, S. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Molecular Physics*, v. 52, n. 2, p. 255–268, 1984. doi:10.1080/00268978400101201.
- 216 HOOVER, W. G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Physical Review A*, v. 31, n. 3, p. 1695–1697, 1985. doi:10.1103/physreva.31.1695.
- 217 MARENDUZZO, D. Thermostats in molecular dynamics. Disponível em: <<https://www2.ph.ed.ac.uk/~dmarendu/MVP/MVP03.pdf>>. Acesso em: 17 out. 2018.

Apêndice A

Implementações e parâmetros computacionais

A.1 Parâmetros computacionais usados no capítulo 3

Todos os nossos cálculos do capítulo 3 são baseados na DFT dentro da aproximação do gradiente generalizado proposto por Perdew-Burke-Ernzerhof⁸⁵ para o funcional de troca e correlação. Para melhorar a descrição dos efeitos de correlação de longo alcance, essenciais para o estudo da adsorção de moléculas sobre superfícies, foi empregada a correção de van der Waals proposta por Grimme,⁶⁰ isto é, o método DFT-D3. As equações de Kohn-Sham para a abordagem DFT-PBE+D3 foram resolvidas através do método PAW¹¹⁶ implementado no código de estrutura eletrônica VASP (versão 5.4.1).^{64,65} Foram utilizados projetores PAW fornecidos dentro do VASP para descrever as interações elétron-íon, sendo os projetores para cada elemento: carbono (PAW_PBE C_GW 28Sep2005 $2s^22p^2$), oxigênio (PAW_PBE O_GW 28Sep2005 $2s^22p^4$), hidrogênio (PAW_PBE H_GW 21Apr2008), platina (PAW_PBE Pt_pv 12Dec2005 $5p^66s^15d^9$).

A.1.1 Estudo de convergência das propriedades do *bulk* de platina

O cálculo de diversas propriedades de *bulk*, como por exemplo o parâmetro de rede, baseia-se na minimização da energia total do sistema e, por consequência, das forças que atuam sobre cada átomo, levando o sistema a sua geometria de equilíbrio. Esse procedimento é realizado no VASP através de variações no tamanho da célula unitária e de cálculos de tensores de tensão até que o sistema atinja seu volume de equilíbrio.²⁰⁹ Para cálculos em sistemas periódicos utilizando ondas planas, caso do VASP, as funções de base são definidas através da escolha de uma energia de corte, o que significa que são incluídas no conjunto de base todas as ondas planas com energias menores do que um valor de corte específico. Isso corresponde a todos os pontos no espaço recíproco que se encontram dentro de uma esfera cujo raio está relacionado com a magnitude da energia de corte. Desse modo, quando o VASP altera os vetores da célula unitária durante a minimização, os vetores da rede recíproca também se alteram devido à relação apresentada no Capítulo 2, dada pela equação 2.51. Nesse caso, os pontos da rede recíproca que representam o conjunto de base não corresponderá mais a uma esfera, mas a uma região distorcida de forma elipsoide,

gerando um erro no cálculo dos tensores de tensão que é conhecido como *stress* Pulay.²¹⁰ Como o *stress* Pulay surge da incompletude do conjunto de base, uma maneira de reduzi-lo é aumentar o tamanho do conjunto de base através do uso de energias de cortes maiores ou aumentando o número de pontos $\mathbf{k}$ para integração da zona de Brillouin.^{210,211}

Devido à importância da energia de corte e número de pontos $\mathbf{k}$ para a determinação das propriedades de *bulk*, foram realizados testes para verificar a convergência do parâmetro de rede da Pt *fcc* em função da energia de corte e números de pontos $\mathbf{k}$. O objetivo principal dos estudos de convergência é obter valores dos parâmetros computacionais que resultem no melhor compromisso entre qualidade de resultados e custo computacional, tendo em vista que o número de ondas planas não pode ser aumentado indiscriminadamente sem tornar o cálculo computacionalmente proibitivo. Os resultados do estudo de convergência do parâmetro de rede estão representados na Figura A.1.

Figura A.1 – Estudo do parâmetro de rede, a_0 , em função de: a) energia de corte e b) número de pontos $\mathbf{k}$ para o *bulk* da platina na fase cúbica de face centrada.

Como é possível se observar, os valores de a_0 sugerem que o parâmetro de rede da Pt começa a convergir para valores de energia de corte acima de 400 eV. Do mesmo modo, com relação ao número de pontos $\mathbf{k}$, percebemos uma oscilação da curva que se estabiliza a partir de 120 pontos $\mathbf{k}$, correspondente à uma densidade de 40 pontos $\mathbf{k}$. Todavia, para garantir que as propriedades estejam bem convergidas, a minimização dos tensores de tensão foi realizada empregando uma energia de corte de 589 eV, que equivale a duas vezes o valor recomendado pelo VASP para o projetor de Pt. Com esses parâmetros, obteve-se o parâmetro de rede do sistema *bulk* Pt, *e.g.*, $a_0 = 3,97$ Å, que foi utilizado na construção das superfícies.

A.1.2 O modelo de *slab*

O VASP é um código desenvolvido para tratar especialmente de sistemas periódicos, em que sistemas extensos podem ser representados por células unitárias que são repetidas periodicamente nas três dimensões do espaço (x , y e z), tornando-o ideal para estudo de sólidos e superfícies. Entretanto, algumas estratégias devem ser empregadas na modelagem de superfícies em códigos estritamente periódicos, como o VASP. Nesta tese, as superfícies

foram construídas baseadas no modelo de *slab* repetido, que está esquematizado na Figura A.2.

Figura A.2 – Modelo de *slab*: representação esquemática da superfície Pt(111).

Nesta abordagem, um *slab* com número finito de camadas é introduzido em uma supercélula. Por conta da periodicidade imposta pelo código, em especial no eixo z , uma região de vácuo é incluída para formar a superfície. A região de vácuo deve ser suficientemente espessa para evitar que as superfícies do *slab* de uma supercélula interajam com as superfícies provenientes da repetição de suas imagens. Por outro lado, o próprio *slab* deve ser espesso o suficiente para evitar a interação entre as suas duas superfícies e garantir que as camadas mais internas exibam propriedades de *bulk*. Em geral, a espessura ideal do *slab* é definida através de estudos de como algumas propriedades de superfície convergem com o número de camadas do *slab*.

A.1.3 Estudo de convergência das propriedades de superfície

Portanto, para determinar a espessura dos *slabs* utilizados nesse trabalho, realizou-se um estudo de convergência das propriedades da superfície Pt(111) com o número de camadas, ilustrado na Figura A.3. As propriedades selecionadas foram (i) a energia de superfície, σ_s , (ii) o espaçamento intercamada entre as duas camadas mais externas, Δd_{12} , e (iii) a função trabalho, Φ . Para esse estudos foram utilizadas células 1×1 , variando-se o número de camadas de 1 até 11, utilizando uma separação de vácuo de $18 \text{ \AA}$, permitindo a relaxação de todas as camadas. O parâmetro de rede utilizado é o mesmo obtido para cálculos de *bulk*, ou seja, $3,97 \text{ \AA}$. Para estes cálculos, a energia de corte foi de 331 eV , enquanto uma rede de pontos $\mathbf{k}$ de $20 \times 20 \times 1$ foi usada para a integração da zona de Brillouin.

Os resultados apresentados na Figura A.3 demonstram que as propriedades das superfícies tendem a convergir rapidamente com o aumento do número de camadas, de

Figura A.3 – Estudo de convergência da energia de superfície, σ_s , espaçamento intercamada entre as duas camadas mais externas, Δd_{12} , e função de trabalho, Φ , em função do número de camadas do *slab*.

maneira que um *slab* de cinco camadas já fornece resultados praticamente convergidos para todas as três propriedades consideradas. É importante ressaltar que, embora sete camadas seja uma escolha mais segura, a adição de mais duas camadas impacta profundamente no custo computacional para uma supercélula 4×4 , pois equivale ao acréscimo de 32 átomos de platina, ou ainda, um aumento de 40% no número de átomos a serem computados. Portanto, a construção de *slabs* com cinco camadas representa o melhor compromisso entre precisão dos cálculos e custo computacional.

A.1.4 Parâmetros computacionais para os cálculos de superfícies limpas e sistemas adsorvidos

Para os cálculos de energia total das superfícies limpas 4×4 e sistemas adsorvidos, foi utilizada uma energia de corte de 466 eV, enquanto que a primeira zona de Brillouin foi integrada por uma malha de $3 \times 3 \times 1$ pontos $\mathbf{k}$. Para os cálculos de DOS e função trabalho, empregou-se uma malha de $6 \times 6 \times 1$ pontos $\mathbf{k}$ para a integração do espaço recíproco.

No capítulo 3, para estudar a adsorção do glicerol sobre Pt, adsorveu-se a molécula sobre apenas uma das superfícies do *slab*, tornando o sistema assimétrico. Para obter a descrição correta da função trabalho, aplicou-se uma correção de dipolo.²¹² Em todos os cálculos de sistemas adsorvidos, a última camada do *slab* relativo à molécula foi congelada na sua posição de superfície limpa, enquanto que ao restante dos átomos da célula unitária foi permitido relaxar até que suas forças fossem menores que 0,025 eV/Å. O critério de

convergência da energia eletrônica usado foi de 10^{-5} eV. Estes parâmetros também foram mantidos para os cálculos do capítulo 4.

A.2 Parâmetros computacionais usados no capítulo 4

A mesma abordagem teórica foi utilizada nos estudos do Capítulo 4, isto é, DFT-PBE+D3, diferindo apenas na escolha das energias de corte. Para os cálculos de *bulk* de Pt e Ni na estrutura *fcc*, utilizou-se energias de corte de 461 eV e 539 eV, respectivamente. No cálculo de *bulk* da liga Pt₃Ni, considerou-se a estrutura *fcc* do tipo *L1₂*, onde os átomos de Pt se posicionam nas faces e os átomos de Ni nas vértices do cubo.^{213,214} Para a fase *bulk* da liga, foi empregada uma energia de corte de 539 eV devido à presença de Ni, que demanda uma energia de corte maior por conta da natureza mais localizada dos estados *3d* quando comparada àquela dos estados *5d* da Pt. Para todo o restante dos cálculos presentes no capítulo 4, a energia de corte usada foi de 466 eV. Com relação aos projetores, foram mantidos os projetores do carbono, oxigênio e hidrogênio, utilizados no estudo anterior; para os metais, utilizaram-se os seguintes: platina (PAW_PBE Pt 04Feb2005 6s¹5d⁹), níquel (PAW_PBE Ni 02Aug2007 4s²3d⁸). As malhas foram mantidas para os cálculos de energia total e densidade de estados, *e.g.*, $3 \times 3 \times 1$ e $6 \times 6 \times 1$ pontos **k**, respectivamente, bem como os parâmetros de convergência entre os passos iônicos (forças menores que 0,025 eV/Å) e os eletrônicos (10^{-5} eV).

A.3 Parâmetros computacionais: ReaxFF

O estudo de dinâmica molecular reativa, apresentado no Capítulo 5, foi realizado utilizando a formulação do campo de força ReaxFF implementada no LAMMPS,^{66,67} empregando o conjunto de parâmetros Pt/Ni/C/H/O desenvolvidos pelo grupo do Adri C. van Duin.¹⁹⁹ As dinâmicas moleculares foram conduzidas em caixas periódicas nas três dimensões — a Figura A.4 contém uma ilustração esquemática de uma MD em 2D — que diferem ligeiramente em tamanho para cada substrato estudado, como sumarizado na Tabela A.1. As dimensões da caixa que correspondem a *x* e *y* foram obtidas através dos parâmetros de rede de cada sistema, obtidos no Capítulo 4 por cálculos DFT, e acomodam um *slab* de (16×16) células unitárias e 10 camadas, o que totaliza $16 \cdot 16 \cdot 10 = 2560$ átomos de metais de transição somente para o substrato. O comprimento *z* da caixa leva em consideração a espessura do *slab* somado a 20 Å de vácuo.

Durante as simulações, ambos o volume e o número de partículas do sistema foram mantidos constantes, enquanto a temperatura foi permitida variar. O algoritmo de gradiente conjugado foi utilizado no início de todas as simulações para relaxar a estrutura inicial. Para o controle da temperatura, adotou-se o termostato Nosé-Hoover,^{215,216} descrito em mais detalhes adiante, usando uma constante de amortecimento de 50 fs. Para o estudo de estabilidade térmica dos substratos, foi adotado um intervalo de tempo entre passos de

Figura A.4 – Representação em duas dimensões das condições periódicas de contorno em cálculos de dinâmica molecular.

1 fs e o sistema foi programado para aquecer de 0 K a 2073 K em um período de 2,073 ns, *i.e.*, os sistemas foram aquecidos a uma taxa de aquecimento de 1 K/ps, para permitir um aquecimento e evolução suaves dos sistemas. Para o estudo de sistemas contendo glicerol, foi utilizado um intervalo menor de tempo de 0,25 fs por conta da presença de ligações C–H e O–H, que apresentam frequências de vibração na escala de femtosegundos. Assim, para contabilizar de maneira precisa seus movimentos, é necessário o uso de intervalos de tempo da ordem de subfemtosegundos. Os sistemas adsorvidos, baseados nas estruturas de adsorção de menor energia obtidas no Capítulo 4, foram aquecidos de 0 K até 873 K durante o período de 0,873 ns, *i.e.*, foram necessários $3,492 \times 10^6$ passos, resultando na mesma taxa de aquecimento empregada para os substratos sem moléculas.

Tabela A.1 – Dimensões x , y e z (em Å) das caixas utilizadas nas simulações de dinâmica reativa dos substratos Ni(111), Pt₁₂Ni₄/Pt₁₂Ni₄/Ni(111), Pt₁₆/Pt₈Ni₈/Pt₃Ni(111), Pt₁₆/Pt₈Ni₈/Pt(111) e Pt(111).

Substrato	x	y	z
Ni(111)	39,79	34,46	40,31
Pt ₃ Ni/Ni(111)	39,79	34,46	40,31
Pt ₃ Ni(111)	43,84	37,97	42,31
Pt ₃ Ni/Pt(111)	44,89	38,87	22,92
Pt(111)	44,89	38,87	22,92

A.3.1 Termostato de Nosé-Hoover

O termostato de Nosé-Hoover introduz uma variável dinâmica fictícia, ζ , que pode ser interpretada fisicamente como um atrito, acelerando ou desacelerando as partículas do sistema até que a temperatura do sistema atinja o valor desejado. Como a temperatura é medida através da energia cinética e da função de equipartição, as equações de movimento

são modificadas para:

$$m_i \frac{dv_i}{dt} = F_i - \zeta m_i v_i , \quad (\text{A.1})$$

e

$$\frac{d\zeta(t)}{dt} = \frac{1}{Q} \left[\sum^N m_i \frac{v_i^2}{2} - \frac{3N+1}{2} k_B T \right] , \quad (\text{A.2})$$

onde Q determina a relaxação da dinâmica de atrito, $\zeta(t)$, e T é a temperatura alvo. Analisando a equação A.2, percebe-se que quando $\frac{d\zeta(t)}{dt} = 0$, isto é, no estado estacionário, a energia cinética equivale a $\frac{3}{2}(N+1)k_B T$ como exigido pela equipartição. Note que o fator é $3N+1$ ao invés de $3N$ pois existe mais um grau de liberdade além dos parâmetros x, y, z : ζ .²¹⁷ Embora seja um dos algoritmos mais precisos e eficientes para MD a temperatura constante, no termostato de Nosé-Hoover, a temperatura não é se mantém exatamente fixa mas tende ao valor alvo.

Apêndice B

Glicerol sobre substratos $\text{Pt}_n/\text{Pt}(111)$: Informações complementares

Neste apêndice são apresentados resultados complementares ao Capítulo 3 das diversas configurações de defeitos consideradas no estudo, bem como os isômeros dos sistemas $\text{gly}/\text{Pt}_n/\text{Pt}(111)$ de maior energia, e as análises de Bader para os sistemas de menor energia.

B.1 Superfícies $\text{Pt}_n/\text{Pt}(111)$ contendo defeitos

Aqui são apresentadas as estruturas de maior energia e suas energias relativas para as superfícies $\text{Pt}/\text{Pt}(111)$, $\text{Pt}_6/\text{Pt}(111)$ e $\text{Pt}_{13}/\text{Pt}(111)$ nas Figuras B.1, B.2 e B.3, respectivamente. Os gráficos nas Figuras B.4 e B.3 mostram como a energia das configurações $\text{Pt}_6/\text{Pt}(111)$ e $\text{Pt}_{13}/\text{Pt}(111)$ variam com o número de coordenação efetivo médio, ECN_{av}^{ad} , dos átomos da superfície. Nossos resultados demonstram uma tendência clara, na qual os defeitos com estrutura 2D, mais compacta possível são favorecidos já que as interações Pt–Pt são atrativas.

Figura B.1 – Vista topo e lateral das configurações para as superfícies $\text{Pt}/\text{Pt}(111)$ obtidas pelo funcional PBE. As energias totais relativas são dadas com respeito a energia da configuração de menor energia. Figura adaptada de Amaral *et al.*¹⁴⁵ com permissão. Copyright (2017) American Chemical Society.

Figura B.2 – Vista topo e lateral das configurações para as superfícies $Pt_6/Pt(111)$ obtidas pelo funcional PBE. As energias totais relativas são dadas com respeito a energia da configuração de menor energia. Figura adaptada de Amaral *et al.*¹⁴⁵ com permissão. Copyright (2017) American Chemical Society.

Figura B.3 – Gráfico das energias totais relativas versus o número de coordenação efetiva para os isômeros $Pt_{13}/Pt(111)$ (esquerda). Vista topo e lateral das configurações para as superfícies $Pt_{13}/Pt(111)$ obtidas pelo funcional PBE. As energias totais relativas são dadas com respeito a energia da configuração de menor energia. (direita) Figura adaptada de Amaral *et al.*¹⁴⁵ com permissão. Copyright (2017) American Chemical Society.

Figura B.4 – Gráfico das energias totais relativas versus o número de coordenação efetiva para os isômeros $\text{Pt}_6/\text{Pt}(111)$. Figura adaptada de Amaral *et al.*¹⁴⁵ com permissão. Copyright (2017) American Chemical Society.

B.2 Configurações de maior energia para o glicerol sobre as superfícies $\text{Pt}_n/\text{Pt}(111)$

Os isômeros de alta energia e suas respectivas energias relativas para o glicerol sobre $\text{Pt}(111)$, $\text{Pt}/\text{Pt}(111)$, $\text{Pt}_6^{\text{L}}/\text{Pt}(111)$, $\text{Pt}_6^{\text{T}}/\text{Pt}(111)$ e $\text{Pt}_{13}/\text{Pt}(111)$ são mostradas nas Figuras B.5, B.6, B.7, B.8 e B.9, respectivamente. As principais características destas configuração foram discutidas no Capítulo 3.

Figura B.5 – Vista topo e lateral para as configurações do glicerol sobre a superfície $\text{Pt}(111)$ obtidas para o funcional PBE. As energias totais relativas são dadas com respeito a energia da configuração de menor energia. Figura adaptada de Amaral *et al.*¹⁴⁵ com permissão. Copyright (2017) American Chemical Society.

Figura B.6 – Vista topo e lateral para as configurações do glicerol sobre a superfície $\text{Pt}/\text{Pt}(111)$ obtidas para o funcional PBE. As energias totais relativas são dadas com respeito a energia da configuração de menor energia. Figura adaptada de Amaral *et al.*¹⁴⁵ com permissão. Copyright (2017) American Chemical Society.

Figura B.7 – Vista topo e lateral para as configurações do glicerol sobre a superfície $\text{Pt}_6^{\text{L}}/\text{Pt}(111)$ obtidas para o funcional PBE. As energias totais relativas são dadas com respeito a energia da configuração de menor energia. Figura adaptada de Amaral *et al.*¹⁴⁵ com permissão. Copyright (2017) American Chemical Society.

Figura B.8 – Vista topo e lateral para as configurações do glicerol sobre a superfície $\text{Pt}_6^{\text{T}}/\text{Pt}(111)$ obtidas para o funcional PBE. As energias totais relativas são dadas com respeito a energia da configuração de menor energia. Figura adaptada de Amaral *et al.*¹⁴⁵ com permissão. Copyright (2017) American Chemical Society.

Figura B.9 – Vista topo e lateral para as configurações do glicerol sobre a superfície $\text{Pt}_{13}/\text{Pt}(111)$ obtidas para o funcional PBE. As energias totais relativas são dadas com respeito a energia da configuração de menor energia. Figura adaptada de Amaral *et al.*¹⁴⁵ com permissão. Copyright (2017) American Chemical Society.

B.3 Cargas de Bader

As cargas de Bader decompostas PBE e PBE+D3 para os átomos C, O, H, e Pt do glicerol em fase gasosa e sistemas $Gly/Pt_n/Pt(111)$ estão sumarizadas nas Tabelas B.1 e B.2. As cargas efetivas dos átomos variam muito pouco de sistema para sistema, por exemplo, $0,01e \sim 0,04e$, o que pode ser explicado pela natureza média das propriedades. Por outro lado, ambas cargas dos sítios de adsorção Pt e do restante da superfície variam de modo menos monótono, principalmente devido a sua dependência com a estrutura da superfície. Perceba que os resultados PBE e PBE+D3 são bastante semelhantes, o que é esperado, já que a correção D3 não atua diretamente na densidade eletrônica dos sistemas.

Tabela B.1 – Carga efetiva média PBE, Q (em e), para os átomos C, O, H, e Pt do glicerol em fase gasosa e sistemas $Gly/Pt_n/Pt(111)$

	Q^C	Q^O	Q^{H^C}	Q^{H^O}	Q^{Pt^O}	Q^{Pt}
Gly	0,49	-1,10	0,02	0,60		
$Gly/Pt(111)$	0,46	-1,10	0,04	0,62	0,09	-0,07
$Gly/Pt/Pt(111)$	0,45	-1,09	0,04	0,61	0,14	-0,05
$Gly/Pt_6^L/Pt(111)$	0,43	-1,08	0,06	0,62	0,08	-0,01
$Gly/Pt_6^T/Pt(111)$	0,42	-1,08	0,06	0,62	0,08	-0,02
$Gly/Pt_{13}/Pt(111)$	0,44	-1,09	0,04	0,61	0,15	-0,06

Tabela B.2 – Carga efetiva média PBE+D3, Q (em e), para os átomos C, O, H, e Pt do glicerol em fase gasosa e sistemas $Gly/Pt_n/Pt(111)$

	Q^C	Q^O	Q^{H^C}	Q^{H^O}	Q^{Pt^O}	Q^{Pt}
Gly	0,49	-1,10	0,02	0,60		
$Gly/Pt(111)$	0,46	-1,09	0,05	0,61	0,09	-0,07
$Gly/Pt/Pt(111)$	0,42	-1,09	0,06	0,62	0,10	-0,06
$Gly/Pt_6^L/Pt(111)$	0,41	-1,08	0,06	0,62	0,11	-0,04
$Gly/Pt_6^T/Pt(111)$	0,41	-1,08	0,06	0,61	0,10	-0,02
$Gly/Pt_{13}/Pt(111)$	0,44	-1,09	0,04	0,61	0,15	-0,06

Apêndice C

Alcoóis sobre substratos $\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$: Informações complementares

Aqui estão disponíveis resultados complementares relativos ao Capítulo 4, *e.g.*, as configurações de maior energia dos substratos $\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$, além das configurações de adsorção do metanol, etanol e glicerol sobre cada substrato. Os dados completos a cerca das mudanças nos comprimentos de ligações internas dos alcoóis, bem como os resultados PBE para carga de Bader e parâmetros geométricos, também são apresentados.

C.1 Configurações de estrutura dos substratos $\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$

As configurações de estrutura atômica e suas respectivas energias relativas para um bicamada de $\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$ adsorvida sobre $\text{Ni}(111)$, $\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$ e $\text{Pt}(111)$ são mostradas nas Figuras C.1, C.2 e C.3, respectivamente. Nestas figuras, é possível observar o ganho de estabilidade termodinâmica conforme os átomos de Pt segregam para a superfície dos sistemas sem e sob tensão expansiva. Também é possível observar que nesses sistemas os átomos de Ni tendem a se distribuírem homogeneamente, tendo em vista que a formação da liga é termodinamicamente favorável. Ao contrário, quando a bicamada é condicionada em um ambiente de tensão compressiva intensa, *e.g.*, nos sistemas $\text{Pt}_3\text{Ni}/\text{Ni}(111)$, os átomos de Ni preferem segregar para a superfície em forma de ilhas, embora algumas das configurações de menor energia possuam um camada mais externa bastante corrugada e composta totalmente por átomos de Pt.

Figura C.1 – Vista topo das configurações de estrutura atômica para uma bicamada de $\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$ adsorvida sobre $\text{Ni}(111)$, obtidas pelo funcional PBE com uma célula unitária de superfície (4×4). As energias relativas com respeito à configuração de menor energia são dadas abaixo de cada configuração, onde os átomos Ni e Pt são indicados em amarelo e cinza, respectivamente. Figura adaptada de Costa-Amaral *et al.*¹⁸⁰ com permissão da PCCP Owner Societies.

Figura C.2 – Vista topo das configurações de estrutura atômica para uma bicamada de $\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$ adsorvida sobre $\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$, obtidas pelo funcional PBE com uma célula unitária de superfície (4×4). As energias relativas com respeito à configuração de menor energia são dadas abaixo de cada configuração, onde os átomos Ni e Pt são indicados em amarelo e cinza, respectivamente. Figura adaptada de Costa-Amaral *et al.*¹⁸⁰ com permissão da PCCP Owner Societies.

Figura C.3 – Vista topo das configurações de estrutura atômica para uma bicamada de $\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$ adsorvida sobre $\text{Pt}(111)$, obtidas pelo funcional PBE com uma célula unitária de superfície (4×4). As energias relativas com respeito à configuração de menor energia são dadas abaixo de cada configuração, onde os átomos Ni e Pt são indicados em amarelo e cinza, respectivamente. Figura adaptada de Costa-Amaral *et al.*¹⁸⁰ com permissão da PCCP Owner Societies.

C.2 Configurações de adsorção alcoóis sobre os substratos Pt₃Ni(111)

Todos os isômeros de maior energia dos alcoóis considerados e suas respectivas energias relativas sobre os substratos Ni(111), Pt₁₂Ni₄/Pt₁₂Ni₄/Ni(111), Pt₁₆/Pt₈Ni₈/Pt₃Ni(111), Pt₁₆/Pt₈Ni₈/Pt(111), e Pt(111) são expostos nas Figuras C.4 até C.8 para o metanol, nas Figuras C.9 até C.13 para o etanol, e nas Figuras C.14 até C.18 para o glicerol, respectivamente. De maneira geral, essas configurações de maior energia apresentam como característica as moléculas interagindo em sítios mais negativamente carregados e com a cadeia carbônica se arranjando de maneira menos paralela às superfícies, o que demonstra a importância da proximidade dos átomos de C e H para a estabilidade das configurações de adsorção.

Figura C.4 – Vistas topo e lateral das configurações de estrutura atômica para o metanol (*meOH*) sobre Ni(111) obtidas pelo funcional PBE com uma célula unitária de superfície (4×4). As energias relativas com respeito à configuração de menor energia são dadas abaixo de cada configuração, onde os átomos C, O, H e Ni são indicados em marrom, vermelho, branco e amarelo, respectivamente. Figura adaptada de Costa-Amaral *et al.*¹⁸⁰ com permissão da PCCP Owner Societies.

Figura C.5 – Vistas topo e lateral das configurações de estrutura atômica para o metanol ($me\text{OH}$) sobre $\text{Pt}_{12}\text{Ni}_4/\text{Pt}_{12}\text{Ni}_4/\text{Ni}(111)$ obtidas pelo funcional PBE com uma célula unitária de superfície (4×4). As energias relativas com respeito à configuração de menor energia são dadas abaixo de cada configuração, onde os átomos C, O, H, Ni e Pt são indicados em marrom, vermelho, branco, amarelo, e cinza, respectivamente. Figura adaptada de Costa-Amaral *et al.*¹⁸⁰ com permissão da PCCP Owner Societies.

Figura C.6 – Vistas topo e lateral das configurações de estrutura atômica para o metanol ($me\text{OH}$) sobre $\text{Pt}_{16}/\text{Pt}_8\text{Ni}_8/\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$ obtidas pelo funcional PBE com uma célula unitária de superfície (4×4). As energias relativas com respeito à configuração de menor energia são dadas abaixo de cada configuração, onde os átomos C, O, H, Ni e Pt são indicados em marrom, vermelho, branco, amarelo, e cinza, respectivamente. Figura adaptada de Costa-Amaral *et al.*¹⁸⁰ com permissão da PCCP Owner Societies.

Figura C.7 – Vistas topo e lateral das configurações de estrutura atômica para o metanol ($me\text{OH}$) sobre $\text{Pt}_{16}/\text{Pt}_8\text{Ni}_8/\text{Pt}(111)$ obtidas pelo funcional PBE com uma célula unitária de superfície (4×4). As energias relativas com respeito à configuração de menor energia são dadas abaixo de cada configuração, onde os átomos C, O, H, Ni e Pt são indicados em marrom, vermelho, branco, amarelo, e cinza, respectivamente. Figura adaptada de Costa-Amaral *et al.*¹⁸⁰ com permissão da PCCP Owner Societies.

Figura C.8 – Vistas topo e lateral das configurações de estrutura atômica para o metanol (*meOH*) sobre Pt(111) obtidas pelo funcional PBE com uma célula unitária de superfície (4×4). As energias relativas com respeito à configuração de menor energia são dadas abaixo de cada configuração, onde os átomos C, O, H e Ni são indicados em marrom, vermelho, branco e cinza, respectivamente. Figura adaptada de Costa-Amaral *et al.*¹⁸⁰ com permissão da PCCP Owner Societies.

Figura C.9 – Vistas topo e lateral das configurações de estrutura atômica para o etanol ($et\text{OH}$) sobre $\text{Ni}(111)$ obtidas pelo funcional PBE com uma célula unitária de superfície (4×4). As energias relativas com respeito à configuração de menor energia são dadas abaixo de cada configuração, onde os átomos C, O, H e Ni são indicados em marrom, vermelho, branco e amarelo, respectivamente. Figura adaptada de Costa-Amaral *et al.*¹⁸⁰ com permissão da PCCP Owner Societies.

Figura C.10 – Vistas topo e lateral das configurações de estrutura atômica para o etanol ($et\text{OH}$) sobre $\text{Pt}_{12}\text{Ni}_4/\text{Pt}_{12}\text{Ni}_4/\text{Ni}(111)$ obtidas pelo funcional PBE com uma célula unitária de superfície (4×4). As energias relativas com respeito à configuração de menor energia são dadas abaixo de cada configuração, onde os átomos C, O, H, Ni e Pt são indicados em marrom, vermelho, branco, amarelo, e cinza, respectivamente. Figura adaptada de Costa-Amaral *et al.*¹⁸⁰ com permissão da PCCP Owner Societies.

Figura C.11 – Vistas topo e lateral das configurações de estrutura atômica para o etanol ($et\text{OH}$) sobre $\text{Pt}_{16}/\text{Pt}_8\text{Ni}_8/\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$ obtidas pelo funcional PBE com uma célula unitária de superfície (4×4). As energias relativas com respeito à configuração de menor energia são dadas abaixo de cada configuração, onde os átomos C, O, H, Ni e Pt são indicados em marrom, vermelho, branco, amarelo, e cinza, respectivamente. Figura adaptada de Costa-Amaral *et al.*¹⁸⁰ com permissão da PCCP Owner Societies.

etOH/ $\text{Pt}_{16}/\text{Pt}_8\text{Ni}_8/\text{Pt}(111)$

Figura C.12 – Vistas topo e lateral das configurações de estrutura atômica para o etanol (*etOH*) sobre $\text{Pt}_{16}/\text{Pt}_8\text{Ni}_8/\text{Pt}(111)$ obtidas pelo funcional PBE com uma célula unitária de superfície (4×4). As energias relativas com respeito à configuração de menor energia são dadas abaixo de cada configuração, onde os átomos C, O, H, Ni e Pt são indicados em marrom, vermelho, branco, amarelo, e cinza, respectivamente. Figura adaptada de Costa-Amaral *et al.*¹⁸⁰ com permissão da PCCP Owner Societies.

Figura C.13 – Vistas topo e lateral das configurações de estrutura atômica para o etanol (*etOH*) sobre Pt(111) obtidas pelo funcional PBE com uma célula unitária de superfície (4×4). As energias relativas com respeito à configuração de menor energia são dadas abaixo de cada configuração, onde os átomos C, O, H e Ni são indicados em marrom, vermelho, branco e cinza, respectivamente. Figura adaptada de Costa-Amaral *et al.*¹⁸⁰ com permissão da PCCP Owner Societies.

Figura C.14 – Vistas topo e lateral das configurações de estrutura atômica para o glicerol (*Gly*) sobre Ni(111) obtidas pelo funcional PBE com uma célula unitária de superfície (4×4). As energias relativas com respeito à configuração de menor energia são dadas abaixo de cada configuração, onde os átomos C, O, H e Ni são indicados em marrom, vermelho, branco e amarelo, respectivamente. Figura adaptada de Costa-Amaral *et al.*¹⁸⁰ com permissão da PCCP Owner Societies.

Figura C.15 – Vistas topo e lateral das configurações de estrutura atômica para o glicerol (*Gly*) sobre $\text{Pt}_{12}\text{Ni}_4/\text{Pt}_{12}\text{Ni}_4/\text{Ni}(111)$ obtidas pelo funcional PBE com uma célula unitária de superfície (4×4). As energias relativas com respeito à configuração de menor energia são dadas abaixo de cada configuração, onde os átomos C, O, H, Ni e Pt são indicados em marrom, vermelho, branco, amarelo, e cinza, respectivamente. Figura adaptada de Costa-Amaral *et al.*¹⁸⁰ com permissão da PCCP Owner Societies.

Figura C.16 – Vistas topo e lateral das configurações de estrutura atômica para o glicerol (*Gly*) sobre $\text{Pt}_{16}/\text{Pt}_8\text{Ni}_8/\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$ obtidas pelo funcional PBE com uma célula unitária de superfície (4×4). As energias relativas com respeito à configuração de menor energia são dadas abaixo de cada configuração, onde os átomos C, O, H, Ni e Pt são indicados em marrom, vermelho, branco, amarelo, e cinza, respectivamente. Figura adaptada de Costa-Amaral *et al.*¹⁸⁰ com permissão da PCCP Owner Societies.

Figura C.17 – Vistas topo e lateral das configurações de estrutura atômica para o glicerol (*Gly*) sobre $\text{Pt}_{16}/\text{Pt}_8\text{Ni}_8/\text{Pt}(111)$ obtidas pelo funcional PBE com uma célula unitária de superfície (4×4). As energias relativas com respeito à configuração de menor energia são dadas abaixo de cada configuração, onde os átomos C, O, H, Ni e Pt são indicados em marrom, vermelho, branco, amarelo, e cinza, respectivamente. Figura adaptada de Costa-Amaral *et al.*¹⁸⁰ com permissão da PCCP Owner Societies.

Figura C.18 – Vistas topo e lateral das configurações de estrutura atômica para o glicerol (*Gly*) sobre Pt(111) obtidas pelo funcional PBE com uma célula unitária de superfície (4×4). As energias relativas com respeito à configuração de menor energia são dadas abaixo de cada configuração, onde os átomos C, O, H e Ni são indicados em marrom, vermelho, branco e cinza, respectivamente. Figura adaptada de Costa-Amaral *et al.*¹⁸⁰ com permissão da PCCP Owner Societies.

C.3 Comprimentos de ligações intramoleculares

As Tabelas C.1 até C.5 contêm o conjunto completo de dados sobre as mudanças nos comprimentos de ligação intramoleculares no metanol, etanol e glicerol mediante adsorção nos substratos estudados. Pode-se perceber, por exemplo, as ligações C–H do glicerol, com poucas exceções, tende a contrair quando a molécula adsorve. Essa observação se mantém para as ligações C–H mais afastadas do substrato, como C1–H2 e C1–H3, enquanto as outras ligações não discutidas no Capítulo 4 podem se alongar ou diminuir em comprimento, de acordo com o sistema sobre o qual o álcool adsorve. Para o caso do glicerol, todas as ligações O–H dos grupos hidróxi são estiradas (enfraquecidas), contudo, as ligações C–O referentes as hidroxilas que não se ligam diretamente com o substrato apresentam sempre um encurtamento.

Figura C.19 – Conformações DFT de menor energia para o metanol, etanol e glicerol em fase gasosa. Os átomos estão rotulados para facilitar a identificação das ligações. Figura adaptada de Costa-Amaral *et al.*¹⁸⁰ com permissão da PCCP Owner Societies.

Tabela C.1 – Resultados PBE e PBE+D3 para as mudanças no comprimento de ligação (em %), relativas à fase gasosa, do metanol (*meOH*) após adsorção sobre Ni(111), Pt₁₂Ni₄/Pt₁₂Ni₄/Ni(111), Pt₁₆/Pt₈Ni₈/Pt₃Ni(111), Pt₁₆/Pt₈Ni₈/Pt(111) e Pt(111). Na notação adotada, $\Delta d^{A^n-B^m}$ significa a mudança na ligação A^n-B^m , que é rotulada de acordo com a Figura C.19.

Sistema	$\Delta d^{O^1-H^1}$	$\Delta d^{C^1-O^1}$	$\Delta d^{C^1-H^2}$	$\Delta d^{C^1-H^3}$	$\Delta d^{C^1-H^4}$
PBE					
<i>meOH</i> /Ni(111)	0,70	1,39	−0,35	−0,39	−0,15
<i>meOH</i> /Pt ₁₂ Ni ₄ /Pt ₁₂ Ni ₄ /Ni(111)	1,58	1,58	−0,41	−0,49	−0,19
<i>meOH</i> /Pt ₁₆ /Pt ₈ Ni ₈ /Pt ₃ Ni(111)	0,66	1,28	−0,37	−0,40	−0,15
<i>meOH</i> /Pt ₁₆ /Pt ₈ Ni ₈ /Pt(111)	0,76	1,32	−0,82	−0,39	0,25
<i>meOH</i> /Pt(111)	0,90	1,50	−0,79	−0,40	0,26
PBE+D3					
<i>meOH</i> /Ni(111)	0,90	1,36	−0,24	−0,41	−0,02
<i>meOH</i> /Pt ₁₂ Ni ₄ /Pt ₁₂ Ni ₄ /Ni(111)	1,62	1,58	−0,28	−0,52	−0,13
<i>meOH</i> /Pt ₁₆ /Pt ₈ Ni ₈ /Pt ₃ Ni(111)	0,82	1,22	−0,36	−0,40	−0,20
<i>meOH</i> /Pt ₁₆ /Pt ₈ Ni ₈ /Pt(111)	0,91	1,29	−0,85	−0,46	0,24
<i>meOH</i> /Pt(111)	0,89	1,48	−0,83	−0,42	0,28

Tabela C.2 – Resultados PBE e PBE+D3 para as mudanças no comprimento de ligação (em %), relativas à fase gasosa, do etanol ((*etOH*) após adsorção sobre Ni(111), Pt₁₂Ni₄/Pt₁₂Ni₄/Ni(111), Pt₁₆/Pt₈Ni₈/Pt₃Ni(111), Pt₁₆/Pt₈Ni₈/Pt(111) e Pt(111) - Parte 1. Na notação adotada, $\Delta d^{A^n-B^m}$ significa a mudança na ligação A^n-B^m , que é rotulada de acordo com a Figura C.19.

Sistema	$\Delta d^{O^1-H^1}$	$\Delta d^{C^1-O^1}$	$\Delta d^{C^1-H^2}$	$\Delta d^{C^1-H^3}$
PBE				
<i>etOH</i> /Ni(111)	0,77	1,78	-0,42	-0,25
<i>etOH</i> /Pt ₁₂ Ni ₄ /Pt ₁₂ Ni ₄ /Ni(111)	1,55	1,84	-0,50	-0,36
<i>etOH</i> /Pt ₁₆ /Pt ₈ Ni ₈ /Pt ₃ Ni(111)	0,78	1,57	-0,33	-0,29
<i>etOH</i> /Pt ₁₆ /Pt ₈ Ni ₈ /Pt(111)	0,74	1,77	-0,41	-0,29
<i>etOH</i> /Pt(111)	1,04	2,03	-0,43	-0,15
PBE+D3				
<i>etOH</i> /Ni(111)	0,96	1,64	-0,44	-0,15
<i>etOH</i> /Pt ₁₂ Ni ₄ /Pt ₁₂ Ni ₄ /Ni(111)	1,89	1,72	-0,57	-0,27
<i>etOH</i> /Pt ₁₆ /Pt ₈ Ni ₈ /Pt ₃ Ni(111)	1,05	1,51	-0,40	-0,22
<i>etOH</i> /Pt ₁₆ /Pt ₈ Ni ₈ /Pt(111)	1,07	1,65	-0,42	-0,23
<i>etOH</i> /Pt(111)	1,35	1,91	-0,51	-0,10

Tabela C.3 – Resultados PBE e PBE+D3 para as mudanças no comprimento de ligação (em %), relativas à fase gasosa, do etanol ((*etOH*) após adsorção sobre Ni(111), Pt₁₂Ni₄/Pt₁₂Ni₄/Ni(111), Pt₁₆/Pt₈Ni₈/Pt₃Ni(111), Pt₁₆/Pt₈Ni₈/Pt(111) e Pt(111) - Parte 2. Na notação adotada, $\Delta d^{A^n-B^m}$ significa a mudança na ligação A^n-B^m , que é rotulada de acordo com a Figura C.19.

Sistema	$\Delta d^{C^1-C^2}$	$\Delta d^{C^2-H^4}$	$\Delta d^{C^2-H^5}$	$\Delta d^{C^2-H^6}$
PBE				
<i>etOH</i> /Ni(111)	-0,39	0,52	-0,04	0,02
<i>etOH</i> /Pt ₁₂ Ni ₄ /Pt ₁₂ Ni ₄ /Ni(111)	-0,39	0,34	0,00	-0,13
<i>etOH</i> /Pt ₁₆ /Pt ₈ Ni ₈ /Pt ₃ Ni(111)	-0,36	0,25	0,05	-0,11
<i>etOH</i> /Pt ₁₆ /Pt ₈ Ni ₈ /Pt(111)	-0,37	0,39	0,06	-0,10
<i>etOH</i> /Pt(111)	-0,44	0,21	-0,05	0,02
PBE+D3				
<i>etOH</i> /Ni(111)	-0,51	0,72	-0,07	-0,04
<i>etOH</i> /Pt ₁₂ Ni ₄ /Pt ₁₂ Ni ₄ /Ni(111)	-0,40	0,47	-0,02	-0,12
<i>etOH</i> /Pt ₁₆ /Pt ₈ Ni ₈ /Pt ₃ Ni(111)	-0,47	0,48	-0,05	-0,15
<i>etOH</i> /Pt ₁₆ /Pt ₈ Ni ₈ /Pt(111)	-0,53	0,63	-0,07	-0,15
<i>etOH</i> /Pt(111)	-0,58	0,35	-0,07	-0,07

Tabela C.4 – Resultados PBE e PBE+D3 para as mudanças no comprimento de ligação (em %), relativas à fase gasosa, do glicerol ((*Gly*) após adsorção sobre Ni(111), Pt₁₂Ni₄/Pt₁₂Ni₄/Ni(111), Pt₁₆/Pt₈Ni₈/Pt₃Ni(111), Pt₁₆/Pt₈Ni₈/Pt(111) e Pt(111) - Parte 1. Na notação adotada, $\Delta d^{A^n-B^m}$ significa a mudança na ligação A^n-B^m , que é rotulada de acordo com a Figura C.19.

Sistema	$\Delta d^{O^1-H^1}$	$\Delta d^{O^1-C^1}$	$\Delta d^{C^1-H^2}$	$\Delta d^{C^1-H^3}$	$\Delta d^{C^1-C^2}$	$\Delta d^{O^2-H^7}$	$\Delta d^{O^2-C^2}$
PBE							
<i>Gly</i> OH/Ni(111)	0,48	2,15	-0,45	-0,06	-0,76	0,25	-1,05
<i>Gly</i> OH/Pt ₁₂ Ni ₄ /Pt ₁₂ Ni ₄ /Ni(111)	0,50	2,08	-0,50	-0,25	-0,43	0,55	-0,08
<i>Gly</i> OH/Pt ₁₆ /Pt ₈ Ni ₈ /Pt ₃ Ni(111)	0,39	1,38	-0,27	-0,13	-0,58	0,30	-1,15
<i>Gly</i> OH/Pt ₁₆ /Pt ₈ Ni ₈ /Pt(111)	0,46	1,81	-0,44	-0,16	-0,67	0,33	-1,40
<i>Gly</i> OH/Pt(111)	0,55	2,04	-0,42	-0,11	-0,73	0,43	-1,72
PBE+D3							
<i>Gly</i> OH/Ni(111)	0,51	2,07	-0,51	-0,02	-0,81	0,23	-1,10
<i>Gly</i> OH/Pt ₁₂ Ni ₄ /Pt ₁₂ Ni ₄ /Ni(111)	0,57	1,89	-0,60	-0,17	-0,59	1,23	0,70
<i>Gly</i> OH/Pt ₁₆ /Pt ₈ Ni ₈ /Pt ₃ Ni(111)	0,47	1,37	-0,40	-0,02	-0,78	0,32	-1,71
<i>Gly</i> OH/Pt ₁₆ /Pt ₈ Ni ₈ /Pt(111)	0,55	1,90	-0,51	-0,11	-0,87	0,31	-1,65
<i>Gly</i> OH/Pt(111)	0,70	1,98	-0,51	-0,07	-0,94	0,44	-2,04

Tabela C.5 – Resultados PBE e PBE+D3 para as mudanças no comprimento de ligação (em %), relativas à fase gasosa, do glicerol ((*Gly*) após adsorção sobre Ni(111), Pt₁₂Ni₄/Pt₁₂Ni₄/Ni(111), Pt₁₆/Pt₈Ni₈/Pt₃Ni(111), Pt₁₆/Pt₈Ni₈/Pt(111) e Pt(111) - Parte 2. Na notação adotada, $\Delta d^{A^n-B^m}$ significa a mudança na ligação A^n-B^m , que é rotulada de acordo com a Figura C.19.

Sistema	$\Delta d^{C^2-H^4}$	$\Delta d^{C^2-C^3}$	$\Delta d^{O^3-H^8}$	$\Delta d^{O^3-C^3}$	$\Delta d^{C^3-H^5}$	$\Delta d^{C^3-H^6}$
PBE						
<i>Gly</i> OH/Ni(111)	2,25	0,17	0,89	-0,58	0,08	,0.07
<i>Gly</i> OH/Pt ₁₂ Ni ₄ /Pt ₁₂ Ni ₄ /Ni(111)	1,04	0,05	0,75	-0,44	0,05	,0.05
<i>Gly</i> OH/Pt ₁₆ /Pt ₈ Ni ₈ /Pt ₃ Ni(111)	2,88	0,13	0,66	-0,50	0,12	,0.05
<i>Gly</i> OH/Pt ₁₆ /Pt ₈ Ni ₈ /Pt(111)	3,42	0,20	0,83	-0,60	0,08	,0.05
<i>Gly</i> OH/Pt(111)	4,05	0,28	1,01	-0,72	0,14	,0.05
PBE+D3						
<i>Gly</i> OH/Ni(111)	2,40	0,10	0,98	-0,58	0,12	,0.13
<i>Gly</i> OH/Pt ₁₂ Ni ₄ /Pt ₁₂ Ni ₄ /Ni(111)	1,12	0,03	1,70	-0,64	0,12	,0.01
<i>Gly</i> OH/Pt ₁₆ /Pt ₈ Ni ₈ /Pt ₃ Ni(111)	3,82	0,03	1,40	-0,83	0,12	,0.08
<i>Gly</i> OH/Pt ₁₆ /Pt ₈ Ni ₈ /Pt(111)	3,83	0,02	1,46	-0,85	0,10	,0.07
<i>Gly</i> OH/Pt(111)	4,54	0,12	1,61	-0,97	0,14	,0.05

C.4 Propriedades eletrônicas e estruturais: Resultados PBE

Nesta seção estão contidos os resultados PBE para a carga efetiva média, parâmetros estruturais e mudanças no comprimento de ligação intramolecular de alcoóis sobre os substratos $\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$, que estão sumarizados nas Tabelas C.6, C.7 e C.8, respectivamente.

Tabela C.6 – Resultados PBE para a carga efetiva média, Q (in e), dos átomos C, O, H, e TM (Ni ou Pt) para metanol ($me\text{OH}$), etanol ($et\text{OH}$) e glicerol (Gly) adsorvido sobre os substratos $\text{Ni}(111)$, $\text{Pt}_{12}\text{Ni}_4/\text{Pt}_{12}\text{Ni}_4/\text{Ni}(111)$, $\text{Pt}_{16}/\text{Pt}_8\text{Ni}_8/\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$, $\text{Pt}_{16}/\text{Pt}_8\text{Ni}_8/\text{Pt}(111)$ e $\text{Pt}(111)$. Os hidrogênios foram separados em dois grupos: os ligados a oxigênio, $Q^{\text{H}^{\text{O}}}$, e os ligados a carbono, $Q^{\text{H}^{\text{C}}}$; enquanto que os átomos de TM (Ni ou Pt) foram separados em sítio de adsorção, $Q^{\text{TM}^{\text{O}}}$, e nos átomos remanescentes da primeira camada, Q^{TM} .

	Q^{C}	Q^{O}	$Q^{\text{H}^{\text{C}}}$	$Q^{\text{H}^{\text{O}}}$	Q^{TM}	$Q^{\text{TM}^{\text{O}}}$
$me\text{OH}$	0,49	-1,09	0,01	0,58		
$me\text{OH}/\text{Ni}(111)$	0,40	-1,12	0,04	0,61	-0,04	0,15
$me\text{OH}/\text{Pt}_{12}\text{Ni}_4/\text{Pt}_{12}\text{Ni}_4/\text{Ni}(111)$	0,41	-1,11	0,04	0,62	-0,06	0,41
$me\text{OH}/\text{Pt}_{16}/\text{Pt}_8\text{Ni}_8/\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$	0,41	-1,07	0,04	0,62	-0,13	0,04
$me\text{OH}/\text{Pt}_{16}/\text{Pt}_8\text{Ni}_8/\text{Pt}(111)$	0,40	-1,06	0,05	0,61	-0,14	0,04
$me\text{OH}/\text{Pt}(111)$	0,37	-1,06	0,06	0,62	-0,06	0,10
$et\text{OH}$	0,25	-1,10	0,00	0,59		
$et\text{OH}/\text{Ni}(111)$	0,22	-1,11	0,01	0,61	-0,04	0,15
$et\text{OH}/\text{Pt}_{12}\text{Ni}_4/\text{Pt}_{12}\text{Ni}_4/\text{Ni}(111)$	0,22	-1,10	0,02	0,62	-0,06	0,41
$et\text{OH}/\text{Pt}_{16}/\text{Pt}_8\text{Ni}_8/\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$	0,21	-1,06	0,02	0,61	-0,13	0,04
$et\text{OH}/\text{Pt}_{16}/\text{Pt}_8\text{Ni}_8/\text{Pt}(111)$	0,21	-1,06	0,02	0,61	-0,14	0,03
$et\text{OH}/\text{Pt}(111)$	0,19	-1,04	0,03	0,61	-0,06	0,10
Gly	0,49	-1,11	0,01	0,60		
$Gly/\text{Ni}(111)$	0,46	-1,11	0,03	0,61	-0,04	0,15
$Gly/\text{Pt}_{12}\text{Ni}_4/\text{Pt}_{12}\text{Ni}_4/\text{Ni}(111)$	0,44	-1,10	0,04	0,62	-0,06	0,39
$Gly/\text{Pt}_{16}/\text{Pt}_8\text{Ni}_8/\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$	0,46	-1,10	0,04	0,61	-0,13	0,02
$Gly/\text{Pt}_{16}/\text{Pt}_8\text{Ni}_8/\text{Pt}(111)$	0,46	-1,09	0,04	0,61	-0,14	0,03
$Gly/\text{Pt}(111)$	0,46	-1,09	0,04	0,61	-0,06	0,09

Tabela C.7 – Parâmetros estruturais PBE para a adsorção de metanol (*meOH*), etanol (*etOH*) e glicerol (*Gly*) sobre os substratos Ni(111), Pt₁₂Ni₄/Pt₁₂Ni₄/Ni(111), Pt₁₆/Pt₈Ni₈/Pt₃Ni(111), Pt₁₆/Pt₈Ni₈/Pt(111) e Pt(111). Distâncias mínimas de equilíbrio (em Å) entre os átomos O, C, H^C e H^O do adsorbato e os átomos TM (= Ni ou Pt) do substrato, d_{O-TM} , d_{C-TM} , d_{H^C-TM} e d_{H^O-TM} , respectivamente. O ângulo entre o vetor normal a superfície e uma linha imaginária que conecta os carbonos terminais, $\alpha_{CC\perp}$, em graus.

	d_{O-TM}	d_{C-TM}	d_{H^C-TM}	d_{H^O-TM}	$\alpha_{CC\perp}$
<i>meOH</i> /Ni(111)	2,13	3,16	3,04	2,52	51,62
<i>meOH</i> /Pt ₁₂ Ni ₄ /Pt ₁₂ Ni ₄ /Ni(111)	2,01	3,02	3,19	2,42	48,48
<i>meOH</i> /Pt ₁₆ /Pt ₈ Ni ₈ /Pt ₃ Ni(111)	2,41	3,37	3,34	2,71	53,69
<i>meOH</i> /Pt ₁₆ /Pt ₈ Ni ₈ /Pt(111)	2,35	3,35	3,17	2,66	54,27
<i>meOH</i> /Pt(111)	2,30	3,27	2,96	2,62	56,85
<i>etOH</i> /Ni(111)	2,14	3,22	2,52	2,47	82,49
<i>etOH</i> /Pt ₁₂ Ni ₄ /Pt ₁₂ Ni ₄ /Ni(111)	2,01	3,06	2,65	2,42	70,36
<i>etOH</i> /Pt ₁₆ /Pt ₈ Ni ₈ /Pt ₃ Ni(111)	2,43	3,42	2,83	2,66	77,42
<i>etOH</i> /Pt ₁₆ /Pt ₈ Ni ₈ /Pt(111)	2,38	3,38	2,76	2,64	78,96
<i>etOH</i> /Pt(111)	2,31	3,32	3,04	2,57	73,58
<i>Gly</i> /Ni(111)	2,15	3,08	1,99	2,61	77,26
<i>Gly</i> /Pt ₁₂ Ni ₄ /Pt ₁₂ Ni ₄ /Ni(111)	2,05	3,26	2,18	2,45	65,73
<i>Gly</i> /Pt ₁₆ /Pt ₈ Ni ₈ /Pt ₃ Ni(111)	2,55	3,28	2,15	2,95	76,83
<i>Gly</i> /Pt ₁₆ /Pt ₈ Ni ₈ /Pt(111)	2,42	3,19	2,05	2,84	77,24
<i>Gly</i> /Pt(111)	2,38	3,15	2,01	2,77	78,25

Tabela C.8 – Resultados PBE para mudanças no comprimento de ligação (em %), relativas a fase gasosa, do metanol (*meOH*), etanol (*etOH*) e glicerol (*Gly*) quando adsorvidos sobre Ni(111), Pt₁₂Ni₄/Pt₁₂Ni₄/Ni(111), Pt₁₆/Pt₈Ni₈/Pt₃Ni(111), Pt₁₆/Pt₈Ni₈/Pt(111) e Pt(111). As mudanças mais significativas estão relacionadas com as ligações O1–H1, C1–O1, C1–C2 e C2–H4, Figura 4.2, e estão rotuladas como $\Delta d^{O^1-H^1}$, $\Delta d^{C^1-O^1}$, $\Delta d^{C^1-C^2}$ e $\Delta d^{C^2-H^4}$, respectivamente.

Sistema	$\Delta d^{O^1-H^1}$	$\Delta d^{C^1-O^1}$	$\Delta d^{C^1-C^2}$	$\Delta d^{C^2-H^4}$
<i>meOH</i> /Ni(111)	0,70	1,39		
<i>meOH</i> /Pt ₁₂ Ni ₄ /Pt ₁₂ Ni ₄ /Ni(111)	1,58	1,58		
<i>meOH</i> /Pt ₁₆ /Pt ₈ Ni ₈ /Pt ₃ Ni(111)	0,66	1,28		
<i>meOH</i> /Pt ₁₆ /Pt ₈ Ni ₈ /Pt(111)	0,76	1,32		
<i>meOH</i> /Pt(111)	0,90	1,50		
<i>etOH</i> /Ni(111)	0,77	1,78	–0,39	0,52
<i>etOH</i> /Pt ₁₂ Ni ₄ /Pt ₁₂ Ni ₄ /Ni(111)	1,55	1,84	–0,39	0,34
<i>etOH</i> /Pt ₁₆ /Pt ₈ Ni ₈ /Pt ₃ Ni(111)	0,78	1,57	–0,36	0,25
<i>etOH</i> /Pt ₁₆ /Pt ₈ Ni ₈ /Pt(111)	0,74	1,77	–0,37	0,39
<i>etOH</i> /Pt(111)	1,04	2,03	–0,44	0,21
<i>Gly</i> /Ni(111)	0,48	2,15	–0,76	2,25
<i>Gly</i> /Pt ₁₂ Ni ₄ /Pt ₁₂ Ni ₄ /Ni(111)	0,50	2,08	–0,43	1,04
<i>Gly</i> /Pt ₁₆ /Pt ₈ Ni ₈ /Pt ₃ Ni(111)	0,39	1,38	–0,58	2,88
<i>Gly</i> /Pt ₁₆ /Pt ₈ Ni ₈ /Pt(111)	0,46	1,81	–0,67	3,42
<i>Gly</i> /Pt(111)	0,55	2,04	–0,73	4,05

Apêndice D

Licenças, direitos autorais e permissões

Copyright Clearance Center RightsLink®

Home Account Info Help

ACS Publications Most Trusted. Most Cited. Most Read.

Title: The Role of Low-Coordinated Sites on the Adsorption of Glycerol on Defected Pt_n/Pt(111) Substrates: A Density Functional Investigation within the D3 van der Waals Correction

Author: Rafael C. Amaral, Polina Tereshchuk, Yohanna Seminovski, et al

Publication: The Journal of Physical Chemistry C

Publisher: American Chemical Society

Date: Feb 1, 2017

Copyright © 2017, American Chemical Society

Logged in as: Rafael Costa-Amaral
Account #: 3001343880
LOGOUT

Quick Price Estimate

Permission for this particular request is granted for print and electronic formats, and translations, at no charge. Figures and tables may be modified. Appropriate credit should be given. Please print this page for your records and provide a copy to your publisher. Requests for up to 4 figures require only this record. Five or more figures will generate a printout of additional terms and conditions. Appropriate credit should read: "Reprinted with permission from {COMPLETE REFERENCE CITATION}. Copyright {YEAR} American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.

I would like to... reuse in a Thesis/Dissertation

Requestor Type Author (original work)

Portion Full article

Format Print and Electronic

Will you be translating? Yes

Number of languages 1

Select your currency USD - \$

Quick Price Click Quick Price

QUICK PRICE CONTINUE

This service provides permission for reuse only. If you do not have a copy of the article you are using, you may copy and paste the content and reuse according to the terms of your agreement. Please be advised that obtaining the content you license is a separate transaction not involving Rightslink.

Figura D.1 – Permissão para reprodução do artigo Amaral *et al.*¹⁴⁵ completo fornecida pela American Chemical Society - Parte 1.

The screenshot shows the Copyright Clearance Center RightsLink interface. At the top, there are logos for the Copyright Clearance Center and RightsLink®, along with navigation buttons for Home, Account Info, and Help. Below the logos, the ACS Publications logo is visible. The main content area displays the details of a permission request for the article "The Role of Low-Coordinated Sites on the Adsorption of Glycerol on Defected Pt_n/Pt(111) Substrates: A Density Functional Investigation within the D3 van der Waals Correction" by Rafael C. Amaral, Polina Tereshchuk, Yohanna Seminovski, et al. The publication is "The Journal of Physical Chemistry C" and the publisher is the American Chemical Society. The date is Feb 1, 2017. A sidebar on the right shows the user is logged in as Rafael Costa-Amaral with account number 3001343880 and a LOGOUT button. Below the article details, a section titled "PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE" states that this type of permission/license is sent instead of the standard Terms & Conditions because no fee is being charged. A red-bordered box contains a list of five conditions for the permission. At the bottom, there are buttons for BACK and CLOSE WINDOW, and a footer with copyright information and contact details.

Copyright Clearance Center RightsLink®

Home Account Info Help

ACS Publications Most Trusted. Most Cited. Most Read.

Title: The Role of Low-Coordinated Sites on the Adsorption of Glycerol on Defected Pt_n/Pt(111) Substrates: A Density Functional Investigation within the D3 van der Waals Correction

Author: Rafael C. Amaral, Polina Tereshchuk, Yohanna Seminovski, et al

Publication: The Journal of Physical Chemistry C

Publisher: American Chemical Society

Date: Feb 1, 2017

Copyright © 2017, American Chemical Society

Logged in as:
Rafael Costa-Amaral
Account #: 3001343880
LOGOUT

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms & Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any other uses, please submit a new request.

BACK CLOSE WINDOW

Copyright © 2018 Copyright Clearance Center, Inc. All Rights Reserved. [Privacy statement](#). [Terms and Conditions](#).
Comments? We would like to hear from you. E-mail us at customercare@copyright.com

Figura D.2 – Permissão para reprodução do artigo Amaral *et al.*¹⁴⁵ completo fornecida pela American Chemical Society - Parte 2.

Re-use permission requests

Material published by the Royal Society of Chemistry and other publishers is subject to all applicable copyright, database protection, and other rights. Therefore, for any publication, whether printed or electronic, permission must be obtained to use material for which the author(s) does not already own the copyright. This material may be, for example, a figure, diagram, table, photo or some other image.

Author reusing their own work published by the Royal Society of Chemistry

You do not need to request permission to reuse your own figures, diagrams, etc, that were originally published in a Royal Society of Chemistry publication. However, permission should be requested for use of the whole article or chapter except if reusing it in a thesis. If you are including an article or book chapter published by us in your thesis please ensure that your co-authors are aware of this.

Reuse of material that was published originally by the Royal Society of Chemistry must be accompanied by the appropriate acknowledgement of the publication. The form of the acknowledgement is dependent on the journal in which it was published originally, as detailed in 'Acknowledgements'.

Material published by the Royal Society of Chemistry to be used in another of our publications

Authors contributing to our publications (journal articles, book or book chapters) do not need to formally request permission to reproduce material contained in another Royal Society of Chemistry publication. However, permission should be requested for use of a whole article or chapter. For all cases of reproduction the correct acknowledgement of the reproduced material should be given. The form of the acknowledgement is dependent on the journal in which it was published originally, as detailed in the 'Acknowledgements' section.

Acknowledgements —

Figura D.3 – Termos de reuso de trabalhos publicados pela Royal Society of Chemistry (em www.rsc.org/journals-books-databases/journal-authors-reviewers/licences-copyright-permissions/#reuse-permission-requests) - Parte 1. Segundos esses termos, não é necessário permissão para que o autor de trabalho publicado na RSC reutilize/adapte o material em sua tese, isto é, o Capítulo 4, adaptação do estudo Costa-Amaral *et al.*,¹⁸⁰ está resguardado nesses termos contra qualquer violação de direitos autorais.

Acknowledgements —

The Royal Society of Chemistry publishes some journals in partnership with, or on behalf of, other organisations; these journals require a specific wording of the acknowledgement when work is reproduced from them. The text for the acknowledgement for these journals, and the standard wording to be used by all other journals are given below.

Standard acknowledgement

Reproduced from Ref. XX with permission from the Royal Society of Chemistry.

Non-standard acknowledgements**Reproduction of material from NJC (New Journal of Chemistry)**

Reproduced from Ref. XX with permission from the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) and the Royal Society of Chemistry.

Reproduction of material from Photochemical & Photobiological Sciences (PPS)

Reproduced from Ref. XX with permission from the European Society for Photobiology, the European Photochemistry Association, and the Royal Society of Chemistry.

Reproduction of material from PCCP (Physical Chemistry Chemical Physics)

Reproduced from Ref. XX with permission from the PCCP Owner Societies.

Reproduction of material from Inorganic Chemistry Frontiers

Reproduced from Ref. XX with permission from the Chinese Chemical Society (CCS), Peking University (PKU), and the Royal Society of Chemistry.

Reproduction of material from Organic Chemistry Frontiers

Reproduced from Ref. XX with permission from the Chinese Chemical Society (CCS), Shanghai Institute of Organic Chemistry (SIOC), and the Royal Society of Chemistry.

Reproduction of material from articles in the Journal Archive from Geochemical Transactions

Reproduced from Ref. XX with permission from the American Chemical Society, Division of Geochemistry and the Royal Society of Chemistry.

Figura D.4 – Termos de reuso de trabalhos publicados pela Royal Society of Chemistry (em www.rsc.org/journals-books-databases/journal-authors-reviewers/licences-copyright-permissions/#reuse-permission-requests) - Parte 2. Segundos esses termos, não é necessário permissão para que o autor de trabalho publicado na RSC reutilize/adapte o material em sua tese, isto é, o Capítulo 4, adaptação do estudo Costa-Amaral *et al.*,¹⁸⁰ está resguardado nesses termos contra qualquer violação de direitos autorais.