

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Estudo teórico via DFT da adsorção de glicerol sobre
catalisadores de Pt e Pt-Sn

Raquel Costabile Bezerra

MANAUS
2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Raquel Costabile Bezerra

Estudo teórico via DFT da adsorção de glicerol sobre
catalisadores de Pt e Pt-Sn

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas como pré-requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química na área de concentração de Físico-química.

Orientador: Prof. Dr. Raimundo Ribeiro Passos

MANAUS
2015

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

B574e Bezerra, Raquel Costabile
Estudo teórico via DFT da adsorção de glicerol sobre catalisadores de Pt e Pt-Sn / Raquel Costabile Bezerra. 2015
87 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Raimundo Ribeiro Passos
Dissertação (Mestrado em Química - Físico-Química) -
Universidade Federal do Amazonas.

1. dft. 2. Pt e Pt-Sn. 3. Adsorção. 4. glicerol. I. Passos, Raimundo
Ribeiro II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

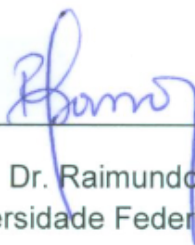
“ESTUDO TEÓRICO VIA DFT DA ADSORÇÃO DE GLICEROL SOBRE CATALISADORES DE PT E PT-SN”

Raquel Costabile Bezerra

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal do Amazonas como requisito parcial para a obtenção do Grau de Mestre em Química.

Aprovada em 18 de dezembro de 2015

COMISSÃO EXAMINADORA



Prof. Dr. Raimundo Ribeiro Passos
Universidade Federal do Amazonas
Orientador



Prof. Dr. Hindembergue O. Frota
Membro Externo PPGF



Prof. Dr. Kelson Mota de Oliveira
Membro UFAM

Universidade Federal do Amazonas
Manaus, 18 de dezembro de 2015.

Agradecimentos

À Deus, em primeiro lugar, pois creio que Ele é o autor da vida e que tudo acontece com a Sua permissão.

À minha família, principalmente à minha mãe, pelo amor, incentivo e apoio que tem me acompanhado por toda a vida acadêmica.

Ao professor Raimundo pela sua orientação neste trabalho.

Ao professor Kelson por suas contribuições acerca dos conceitos da química teórica e interpretação dos resultados de cálculos obtidos.

Ao professor Hidembergue por suas contribuições acerca dos conceitos básicos para o cálculo de sistemas periódicos e no uso do QUANTUM ESPRESSO.

Ao professor Cícero Mota, por permitir a realização dos cálculos em suas máquinas e por sua disposição, sempre me ajudando na solução de problemas na submissão dos cálculos dentre outros.

Às minhas colegas, Vanessa, Isadora, Vera e Sarah pela companhia, pelas conversas e pela colaboração durante o curso das disciplinas, entregas de documentos, lembretes e etc.

À Universidade Federal do Amazonas pela oportunidade e apoio institucional.

Ao CNPq pelo apoio financeiro concedido.

Quanto melhor é a sabedoria que o ouro!
E mais excelente, a prudência
do que a prata! (Pv. 16.16)

Resumo

O glicerol é apontado como um bom candidato para aplicação em células a combustível, contudo, nestes sistemas é necessário um catalisador para oxidá-lo e a interação dele com o catalisador não é totalmente compreendida. Assim, neste trabalho, a adsorção do glicerol sobre as superfícies de Pt(001) e Pt₃Sn₁(001) foi investigada através da Teoria do Funcional de Densidade (DFT) fazendo o uso da correção de van der Waals para as interações de longo alcance. O funcional usado nos cálculos foi o PBE-GGA. As três estruturas para o glicerol foram construídas com base em coordenadas reportadas na literatura ou desenhada e otimizadas, sendo três as diferentes estruturas para este álcool usadas neste trabalho, as quais foram colocadas nas superfícies metálicas em diferentes posições. As estruturas metálicas foram construídas como supercélulas 2x2x1 a partir de suas células unitárias. As configurações do glicerol sobre as superfícies mostraram que a interação de apenas um grupo OH é mais fraca que a interação envolvendo dois ou três grupos OH. Os dados das densidades de estados projetadas sobre as funções de ondas (PDOS) indicam que as interações do glicerol com as superfícies ocorrem, principalmente, por meio dos átomos de oxigênio, além disso, variações nas densidades de cargas ratificam essa colocação. Foi verificado ainda que o uso da correção de van der Waals favoreceu a configuração em que o glicerol interage com as superfícies através dos dois átomos de oxigênio dos grupos CH₂OH terminais, enquanto que, sem esta correção, as configurações de mais baixa energia continham o átomo de oxigênio do grupo CH₂OH central sendo o mais próximo das superfícies.

Palavras-chaves: DFT, Pt e Pt₃Sn₁, adsorção do glicerol.

Abstract

Glycerol is considered as a good candidate for fuel cell application, however, in these systems a catalyst is required to oxidize it and its interaction with the catalyst is not fully understood. Thus, in this work, glycerol adsorption on the Pt (001) and Pt₃Sn₁ (001) surfaces was investigated through the Functional Theory of Density (DFT) using van der Waals correction for long range interactions and using the PBE-GGA functional in our calculations. The three structures for glycerol were constructed based on coordinates reported in the literature or designed and optimized, being the three different structures for this alcohol used in this work, which were placed on the metal surfaces in different positions. The metal structures were constructed as 2x2x1 supercells from their unit cells. The glycerol on the surfaces configurations showed that the interaction of only one OH group is weaker than the interaction involving two or three OH groups. The data from projected state densities (PDOS) indicate that glycerol interactions with surfaces occur, mainly, via the oxygen atoms. Also the variations in charge densities confirm this fact. In addition, we verified that the use of van der Waals correction favored the configuration in which glycerol interacts with surfaces through both oxygen atoms of the terminal CH₂OH groups, while without this correction the lower energy configuration contained the oxygen atom of the central CH₂OH group being the closest to the surfaces.

Keywords: DFT, Pt e Pt₃Sn₁, glycerol adsorption.

Lista de Figuras

2.1	Esquema básico de uma célula a combustível do tipo PEM.	19
2.2	Produtos obtidos a partir do glicerol por diferentes reações. Adaptada de [27].	23
2.3	Esquema geral da reação de transesterificação para a formação do glicerol.	23
2.4	Esquema sugerido para os intermediários formados da eletrooxidação do glicerol sobre Pt e Au, em meio ácido e básico.. . . .	25
5.1	Estrutura 3 para o glicerol antes da otimização.	45
5.2	Célula unitária da estrutura fcc para a Pt e Pt ₃ Sn ₁ , visualizadas pelo XCrySDen.	45
5.3	Construção da supercélula a partir repetição 2x2x1 da célula unitária da Pt ₃ Sn ₁	46
5.4	Esquema da metodologia deste trabalho.	47
6.1	Gráfico da variação da energia total com a mudança nos valores de energia de cortes das funções de ondas para a supercélula de Pt(001). . . .	48
6.2	Gráfico da variação da energia total com a mudança nos valores dos pontos k para a supercélula de Pt(001).	49
6.3	Estruturas para o glicerol.	50
6.4	Estruturas das supercélulas 2x2 de Pt de de Pt ₃ Sn ₁ (001).	53
6.5	Configurações obtidas para as estruturas 1, 2 e 3 do glicerol sobre de Pt(001) sem correção de van der Waals.	55
6.6	Configurações obtidas para as estruturas 1, 2 e 3 do glicerol sobre de Pt ₃ Sn ₁ (001) sem correção de van der Waals.	56
6.7	Configurações obtidas para as estruturas 1, 2 e 3 do glicerol sobre de Pt(001) com correção de van der Waals.	58
6.8	Configurações obtidas para as estruturas 1, 2 e 3 do glicerol sobre de Pt ₃ Sn ₁ (001) com correção de van der Waals.	59

6.9	Densidades de estados projetadas (PDOS) em termos das contribuições por átomos para a estrutura 1 do glicerol: as linhas amarelas correspondem à densidade dos átomos de C, as vermelhas às dos átomos de O e as azuis às dos de H, as regiões de densidades sobrepostas dos átomos indicam a interação entre eles e a altura dos picos, a intensidade.	62
6.10	Densidades de estados projetadas (PDOS) em termos das contribuições por átomos para a estrutura 2 do glicerol: as linhas amarelas correspondem à densidade dos átomos de C, as vermelhas às dos átomos de O e as azuis às dos de H, as regiões de densidades sobrepostas dos átomos indicam a interação entre eles e a altura dos picos, a intensidade.	63
6.11	Densidades de estados projetadas (PDOS) em termos das contribuições por átomos para a estrutura 3 do glicerol: as linhas amarelas correspondem à densidade dos átomos de C, as vermelhas às dos átomos de O e as azuis às dos de H, as regiões de densidades sobrepostas dos átomos indicam a interação entre eles e a altura dos picos, a intensidade.	63
6.12	Densidades de estados projetadas (PDOS) em termos das contribuições por estados para a estrutura 1 do glicerol: as linhas de cor laranja correspondem às densidades dos estados s, as verdes às dos estados p e as marrons à densidade total dos estados.	64
6.13	Densidades de estados projetadas (PDOS) em termos das contribuições por estados para a estrutura 2 do glicerol: as linhas de cor laranja correspondem às densidades dos estados s, as verdes às dos estados p e as marrons à densidade total dos estados.	64
6.14	Densidades de estados projetadas (PDOS) em termos das contribuições por estados para a estrutura 3 do glicerol: as linhas de cor laranja correspondem às densidades dos estados s, as verdes às dos estados p e as marrons à densidade total dos estados.	65
6.15	Densidades de estados projetadas (PDOS) por estados para a supercélula de Pt(001): a linha azul corresponde aos átomos da primeira camada, a linha verde corresponde aos átomos da segunda camada e a linha preta que coincide com a azul corresponde aos átomos da terceira camada.	66
6.16	Contribuição das densidades de estados projetadas (PDOS) por estados para a supercélula de Pt(001). As regiões onde ocorre sobreposição dos estados indicam que há interações entre os estados e as maiores intensidades dos picos correspondem às maiores contribuições.	66
6.17	Dados das densidades de estados projetadas (PDOS) da configuração 1c sobre Pt(001) sem correção de van der Waals.	67

6.18	Dados das densidades de estados projetadas (PDOS) da configuração 1c sobre Pt(001) sem correção de van der Waals.	67
6.19	Dados das densidades de carga da configuração 1c sobre Pt(001) sem correção de van der Waals.	69
6.20	Dados das densidades de carga da configuração 2b sobre Pt(001) sem correção de van der Waals.	69
6.21	Densidades de estados projetadas (PDOS) por átomos para a supercélula de Pt ₃ Sn ₁ (001): a linha azul corresponde às densidades dos átomos da primeira camada, a linha verde corresponde às densidades dos átomos da segunda e a linha preta que coincide com a azul corresponde às densidade dos átomos da terceira.	70
6.22	Contribuição das densidades de estados projetadas (PDOS) por estados para a supercélula de Pt ₃ Sn ₁ (001). As regiões onde ocorre sobreposição dos estados indicam que há interações entre os estados e as maiores intensidades dos picos correspondem às maiores contribuições.	70
6.23	Dados das densidades de estados projetadas (PDOS) da configuração 2a sobre Pt ₃ Sn ₁ (001) sem correção de van der Waals.	71
6.24	Dados das densidades de estados projetadas (PDOS) da configuração 2b sobre Pt ₃ Sn ₁ (001) sem correção de van der Waals.	71
6.25	Dados das densidades de carga da configuração 2a sobre Pt(001) sem correção de van der Waals.	72
6.26	Dados das densidades de carga da configuração 2b sobre Pt(001) sem correção de van der Waals.	72

Lista de Símbolos

Ry – unidade

Pt – símbolo do átomo de platina

Sn – símbolo do átomo do estanho

Lista de Siglas

DFT – Teoria do Funcional da densidade

PDOS – Densidade de estados

HK – Hohenberg-Kohn

KS – Kohn-Sham

CaC – Célula a combustível

PMFC's –

PEM –

DAFC's – Direct Alcohol Fuel Cell

PP – Pseudopotenciais

PBE – Perdew-Burke-Ernzerhof

GGA – Generalized Gradient Approximation

LDA – Local Density Approximation

Lista de Tabelas

2.1	Algumas propriedades termodinâmicas de álcoois usados em célula a combustível: ΔG_r° – a variação de energia de Gibbs padrão da reação, ΔH_r° – a variação de entalpia padrão da reação, W_e – a densidade energética, ϵ_{rev} – a eficiência de energia reversível e E_{cel}° – o potencial padrão da célula.	21
6.1	Principais parâmetros geométricos: comprimentos das ligação para as três estruturas do glicerol e seus valores médios.	51
6.2	Valores médios das ligações em angstrom, obtidos com o funcional PBE-GGA da DFT, mas pseudopotenciais diferentes.	51
6.3	Ângulos das ligação para as três estruturas do glicerol.	52
6.4	Mudança nos ângulos das ligação para as três estruturas do glicerol. . .	52
6.5	Energias relativas para as configurações do glicerol sobre Pt(001) e Pt ₃ Sn ₁ (001) sem correção de van der Waals.	54
6.6	Dados do glicerol sobre a superfície de Pt(001) sem correção de van der Waals.	57
6.7	Dados do glicerol sobre a superfície de Pt ₃ Sn ₁ (001) sem correção de van der Waals.	57
6.8	Energias relativas para as configurações do glicerol sobre Pt e PtSn com correção de van der Waals.	60
6.9	Dados do glicerol sobre a superfície de Pt(001) com correção de van der Waals.	60
6.10	Dados do glicerol sobre a superfície de Pt ₃ Sn ₁ (001) com correção de van der Waals.	61

Sumário

1	Introdução	16
2	Revisão Bibliográfica	18
2.1	Células a combustível – CaC	18
2.2	Células a combustível de álcool direto	20
2.2.1	Glicerol – síntese, aplicação e oxidação	22
2.2.2	Adsorção do glicerol	27
3	Formalismo dos Métodos Teóricos	28
3.1	Equação de Schrödinger de muitos corpos	28
3.2	Aproximação de núcleos fixos	31
3.3	Método Variacional	32
3.4	DFT	33
3.5	Método de Pseudopotenciais	38
3.6	Sólidos cristalinos ou sistemas periódicos	40
3.6.1	Supercélulas	40
3.6.2	Ondas Planas	41
4	Objetivos	42
4.1	Geral	42
4.2	Específicos	42
5	Metodologia	43
5.1	Informações computacionais	43
5.2	Obtenção das estruturas	44
5.2.1	Estruturas da molécula de glicerol	44
5.2.2	Construção da supercélula	45
5.3	Relaxamento das estruturas	46
5.4	Obtenção das densidade de estados e carga	46

<i>Sumário</i>	15
6 Resultados e Discussão	48
6.1 Otimização dos Parâmetros do Input	48
6.2 Otimização das Estruturas	49
6.2.1 Estruturas do glicerol	49
6.2.2 Estruturas das supercélulas de Pt(001) e Pt ₃ Sn ₁ (001)	53
6.3 Energia de adsorção	53
6.4 Densidade de estados e de carga	61
7 Conclusão	73
Cronograma	74
Referências Bibliográficas	75
Apêndices	84
A Input	84
A.1 Descrições de input	84
A.1.1 input de um cálculo de relaxamento	84
A.1.2 input para a obtenção da densidade de carga	86
A.1.3 input para a obtenção da densidade de estados	I

1 Introdução

A energia é a locomotiva que nos move, e atualmente, um dos grandes desafios da sociedade é desenvolver formas de obter energia a partir de fontes não poluentes e renováveis visando a sustentabilidade. Nesse sentido, por exemplo, há pesquisas em materiais e dispositivos para a obtenção e o armazenamento da energia solar, da energia eólica, da energia oriunda de biomassas e etc.

O hidrogênio é considerado uma excelente fonte de energia. Por meio de reações eletroquímicas pode-se converter a energia química armazenada neste combustível em energia elétrica. E as células a combustível são dispositivos que fazem essa conversão por meio de reações de oxirredução. Trata-se, basicamente, de um sistema formado por dois eletrodos (o ânodo e o cátodo) onde ocorre as reações de oxidação do combustível e redução do oxidante. Há diferentes tipos de célula a combustível com destaque para as PEMFC's (células a combustível com membrana polimérica) que operam em baixas temperaturas, usam uma membrana polimérica trocadora de prótons como eletrólito, além de possuírem várias formas de aplicações [1].

As PEMFCs, contudo, esbarram em algumas limitações como a necessidade de um catalisador para as reações de oxirredução, dificuldades de armazenamento, transporte e manuseio devido a alta inflamabilidade do gás hidrogênio entre outras [3]. Uma solução para os problemas quanto ao uso do hidrogênio pode ser a substituição deste por compostos que quando oxidados levam a geração de hidrogênio na célula a combustível, tais como pequenas moléculas orgânicas como álcoois metanol, etanol, etilenoglicol e glicerol e outros. A aplicação de alcóois em células a combustível da origem às DAFCs (Células a combustível de álcool direto), as quais apresentam as vantagens

por serem combustíveis líquidos, alguns como o glicerol tem alta disponibilidade, uma boa densidade energética teórica e um baixo custo visto que este é um subproduto do biodiesel.

Quanto ao uso do catalisador, a platina apresenta a melhor atividade catalítica para as células a combustível. Porém, esta é um metal caro e de pouca disponibilidade [2], além disso o uso de moléculas orgânicas, introduzem um outro problema que é a formação de espécies intermediárias, as quais adsorvem fortemente sobre o catalisador e causam o envenenamento dos sítios ativos catalíticos.

Com isso, em virtude do preço e disponibilidade da Pt, além do envenenamento causado pelo uso de compostos orgânicos, pesquisas têm buscado o desenvolvimento de nanoestruturas do tipo ligas metálicas, clusters ou estruturas core-shell de metais de transição a fim de melhorar a atividade e seletividade catalítica para aplicação em células a combustível.

Geralmente, estas pesquisas estão voltadas à estudos experimentais a cerca da síntese desses materiais e caracterização por técnicas espectroscópicas, microscópicas e eletroquímicas. Mas estudos teóricos usando cálculos computacionais também têm sido usados para uma melhor compreensão dos fenômenos a nível molecular sobre a relação entre atividade e seletividade e a estrutura e composição desses materiais [5], principalmente usando a DFT (Teoria do Funcional de Densidade), um método baseado na Mecânica Quântica. O uso da DFT vêm sendo cada vez mais popular entre pesquisadores devido ao crescente avanço computacional nas últimas décadas.

Dentre os metais estudados está o Sn,

Sendo assim, este trabalho está voltado para maiores esclarecimentos sobre o comportamento do glicerol sobre superfícies metálicas, particularmente, Pt e Pt_3Sn_1 (001) usando uma abordagem com base na DFT, uma formulação que possui uma boa precisão no tratamento teórico de sistemas em níveis microscópicos.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Células a combustível – CaC

Como já mencionado, as células a combustível são sistemas eletroquímicos que converte a energia química em energia elétrica. Estas são consideradas tecnologias promissoras para a geração de energia, por serem eficientes e limpas, visto que somente água e calor são produzidos quando utilizados H_2 e O_2 [7].

As células a combustível diferem entre si em diferentes parâmetros, como o tipo de eletrólito usado, a temperatura de operação, tipos de aplicações, eficiência entre outros. Além das PEMFCs, também chamadas de células do tipo PEM (que usam uma membrana polimérica), há outros tipos, as quais são:

- AFC (célula a combustível alcalina);
- PAFC (célula a combustível de ácido fosfórico);
- MCFC (célula a combustível carbonato fundido);
- SOFC (célula a combustível de óxido sólido).

As PEMFC's, por exemplo, operam sob temperaturas entre 50 a 80 °C e podem ter aplicações móveis (como ônibus e automóveis), estacionárias (como bancos, hospitais, etc) e portáteis (como computadores), sendo consideradas uma das células a combustível mais atrativas. [8]. Nelas o hidrogênio entra pelo ânodo, onde é oxidado produzindo prótons e elétrons. Estes últimos, por sua vez, percorrem um circuito externo realizando trabalho elétrico e chegam ao cátodo. Já os prótons gerados no ânodo,

são transportados até o cátodo por meio da membrana de troca protônica que contém grupos sulfônicos responsáveis pelo transporte dos prótons. No cátodo, o oxigênio entra e reage com os prótons e elétrons formando água [7]. Na Figura 2.1 apresenta-se esquematicamente uma célula a combustível do tipo PEM.

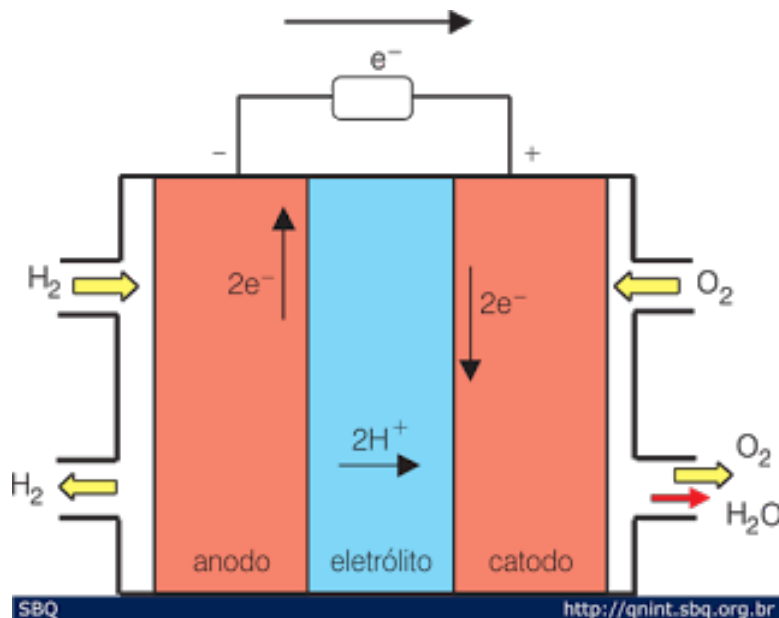
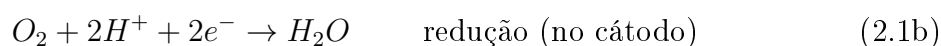


Figura 2.1. Esquema básico de uma célula a combustível do tipo PEM.

As reações de oxidação e redução que ocorrem nos eletrodos para as PEMFC's são dadas nas Equações (2.1), e estas, são termodinamicamente favoráveis, ou seja, são reações espontâneas. Contudo, cineticamente, são muito lentas, provocando a necessidade do uso de um catalisador que usualmente é a platina ou metais ligados à platina.



Os eletrodos são materiais formados por duas camadas, a difusora e a catalítica. A camada difusora é necessária para a difusão dos gás e a camada catalítica contém o catalisador, o qual tem sido o objeto de estudos de muitos trabalhos devido a busca por melhor atividade catalítica, seletividade e baixo custo.

2.2 Células a combustível de álcool direto

As DAFCs são baseadas nas PEMFCs, onde o hidrogênio é substituído em decorrências de suas limitações [10]. E o metanol [11, 12], o etanol [13] e também outros como o propanol [14], o butanol [15], o etilenoglicol [16] e o glicerol [17] são boas opções de combustíveis para aplicação em célula a combustível.

A oxidação dessas moléculas de álcool são espontâneas, isto é, estas reações ocorrem com a diminuição da energia de Gibbs ($\Delta G < 0$). A variação da energia de Gibbs padrão da reação ΔG_r° e a variação de entalpia padrão de reação (ΔH_r°) são propriedades termodinâmicas que podem ser obtidas a partir da variação da energia de Gibbs de formação e da entalpia de formação, sob condições padrão (25 °C), das espécies químicas envolvidas na reação global de combustão do álcool. E através de ΔG_r° e ΔH_r° outras propriedades úteis, tais como: o potencial padrão da célula (E°), a densidade energética (W_e) e a eficiência reversível (ϵ_{rev}) podem ser calculadas. Estas propriedades são definidas como:

$$E^\circ = \frac{-\Delta G_r^\circ}{nF}, \quad (2.2a)$$

$$W_e = \frac{-\Delta G_r^\circ}{3600M} \text{ e} \quad (2.2b)$$

$$\epsilon_{rev} = \frac{\Delta G_r^\circ}{\Delta H_r^\circ}. \quad (2.2c)$$

onde n é o número de elétrons, F é a constante de Faraday e M a massa molecular do álcool [20].

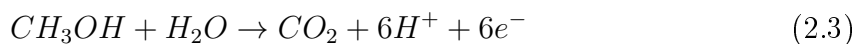
A Tabela 2.1 apresenta algumas propriedades termodinâmica obtidas sob condições padrão (25 °C) para os álcoois aqui citados como combustíveis para células a combustível. Os dados nessa Tabela mostram que o potencial padrão das células a combustível usando esses álcoois variam de 1,052 a 1,230 V, muito próximo ao do de uma célula H_2/O_2 que é 1,23 V. As densidades energéticas variam de 5 a 8 kWhKg⁻¹. E a eficiência de energia reversível varia de 0,910 a 0,993, maior que a de uma célula H_2/O_2 que, sob condições padrão, tem eficiência de energia reversível igual a 0,83.

Tabela 2.1 – Algumas propriedades termodinâmicas de álcoois usados em célula a combustível: ΔG_r° – a variação de energia de Gibbs padrão da reação, ΔH_r° – a variação de entalpia padrão da reação, W_e – a densidade energética, ϵ_{rev} – a eficiência de energia reversível e E_{cel}° – o potencial padrão da célula.

Álcool	Propriedades				
	$\Delta H_r^\circ/\text{kJmol}^{-1}$	$\Delta G_r^\circ/\text{kJmol}^{-1}$	W_e/kWhKg^{-1}	ϵ_{rev}	E_{cel}°/V
CH ₃ OH	-726	-702	6,09	0,967	1,213
C ₂ H ₅ OH	-1367	-1325	8,00	0,969	1,145
C ₃ H ₇ OH	-2027	-1963	9,09	0,968	1,131
n-C ₄ H ₉ OH	-2676	-2436	9,14	0,910	1,052
CH ₂ OH-CH ₂ OH	-1189	-1160,8	5,20	0,976	1,203
CH ₂ OH-CHOH-CH ₂ OH	-1650	-1661,6	5,02	0,993	1,230

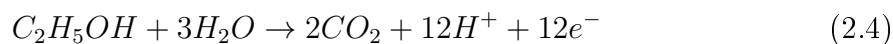
Tabela adaptada de [20].

O metanol e o etanol são os álcoois mais estudados para a aplicação em células a combustível. O metanol, como mostra a Tabela 2.1, possui uma densidade energética de 6,09 kWhKg⁻¹, e a reação da oxidação completa do metanol, dada na Equação 2.3, envolve a liberação de seis elétrons para cada molécula de álcool, contra apenas dois para cada molécula de H₂ na Equação (2.1a) [21].



Contudo, o metanol apresenta algumas desvantagens como toxicidade, inflamabilidade, baixo ponto de ebulição, além de, não ser um combustível primário ¹ e nem renovável.

O etanol, no entanto, tem uma densidade energética de 8,0 kWhKg⁻¹, pode gerar o dobro de elétrons gerados pelo metanol com a sua oxidação completa, como mostra a Equação (2.4) [21]:



O etanol é um álcool renovável, possui maior ponto de ebulição e menor toxicidade que o metanol, mas a oxidação completa a CO₂, é limitada devido à formação de intermediários estáveis como ácido acético e/ou acetato, os quais não são facilmente

¹não é encontrado, em quantidade significativa, na sua forma pura, na natureza

oxidados [22], [23].

Comparado aos outros alcóois, o glicerol é considerado um álcool muito atrativo para aplicação em células a combustível devido, principalmente, ao seu baixo custo. Este álcool é um líquido não volátil, não inflamável, com ponto de ebulição elevado e que tem uma densidade energética de $5,0 \text{ kWhKg}^{-1}$. Além disso, o glicerol pode liberar 14 elétrons por molécula com a sua oxidação completa a CO_2 como é mostrado na Equação (2.5) [18]:



Porém, como acontece com os outros álcoois, a oxidação do glicerol também forma intermediários estáveis devido à difícil quebra das ligações C-C, limitando o número de elétrons envolvidos neste processo e, conseqüentemente, o trabalho elétrico para a produção de energia [19].

2.2.1 Glicerol – síntese, aplicação e oxidação

O glicerol é álcool cujo o nome sistemático é 1,2,3-propanotriol, o qual contém três carbonos na cadeia principal e três grupo hidroxila, os quais são responsáveis pelo seu caráter hidrofílico e higroscópico [24].

O glicerol é um composto orgânico muito versátil que possui uma grande valor agregado devido a sua vasta aplicabilidade [24].

Após sua obtenção, inicialmente em 1779, algumas descobertas contribuíram para o aumento da demanda deste álcool como a síntese de nitroglicerina (1846) e o seu uso em dinamite (1867) [25]. Atualmente, o glicerol é usado em diversos setores da indústrias (alimentos, bebidas, fármacos, cosméticos, tabaco, papéis, explosivos, entre outros) [26], também é empregado como solvente em várias sínteses e pode ser usado para produzir outros produtos químicos finos através de várias reações. A Figura 2.2 mostra os produtos químicos finos obtidos por diferentes reações a partir do glicerol.

Além disso, o glicerol apresenta baixo custo devido sua crescente produção a partir

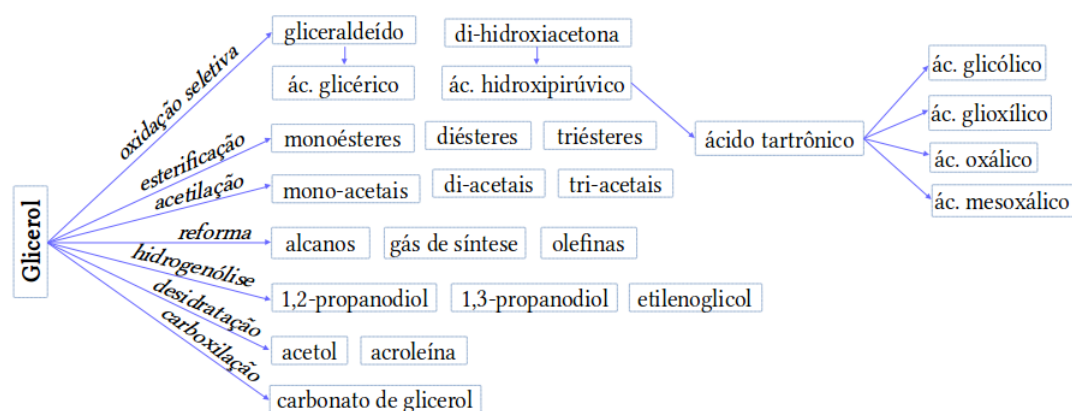


Figura 2.2. Produtos obtidos a partir do glicerol por diferentes reações. Adaptada de [27].

produção do biodiesel [28]. A produção do biodiesel, por sua vez, é impulsionada pelo uso de combustíveis limpos e renováveis. O biodiesel é considerado limpo porque o CO_2 produzido durante a sua queima é reabsorvido pelas plantas que o produzirão. A produção do biodiesel ocorre, principalmente, via a reação de transesterificação de óleos vegetais com álcool, obtendo-se, assim, o glicerol como o maior subproduto desta reação, como mostra a Figura 2.3. Além de sua obtenção por meio da produção de biodiesel, o glicerol encontra-se, na natureza, em formas combinadas como nos triglicerídeos e óleos graxos animais e vegetais. E pode ainda ser sintetizado a partir de matéria-prima petroquímica e de biomassas [25], [29].

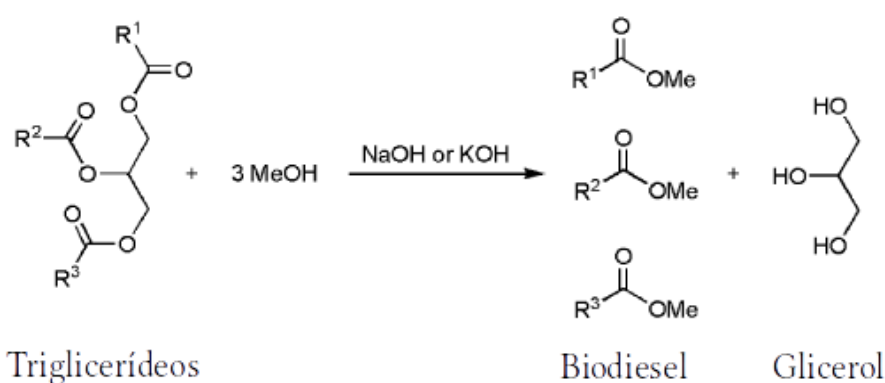


Figura 2.3. Esquema geral da reação de transesterificação para a formação do glicerol.

Quanto à oxidação do glicerol, os materiais ativos como catalisadores para esta reação são, geralmente, os metais nobres Pt, Au e Pd ou materiais tendo estes metais como base.

Estudo sobre a eletrooxidação do glicerol em eletrodos de Pt, através de medidas de FTIR in situ, indicam a presença massiva de CO_2 , provavelmente obtido da oxidação do CO adsorvido, fazendo deste álcool um candidato conveniente às células a combustível de álcool direto [30]. Ambos os grupos CH_2OH (central e terminais) do glicerol podem gerar CO_2 , contudo, a maior contribuição de CO_2 parece ser proveniente da oxidação dos grupos CH_2OH terminais, indicando que esses grupos são mais facilmente oxidáveis que o grupo central [31]. Além disso, em potenciais intermediários, a formação do CO_2 a partir de grupos terminais parece ser maior. Outros produtos como o gliceraldeído, ácido glicérico e CO são formados durante a varredura reversa [32]. Um outro estudo sobre a eletrooxidação do glicerol também em Pt, aponta os seguintes produtos: gliceraldeído, ácido glicérico, ácido tartrônico e CO_2 e supõem-se que o gliceraldeído pode ser obtido a partir da adsorção da molécula de glicerol sobre o eletrocatalisador com uma interação entre um átomo de C terminal e o átomo de Pt, em baixos potenciais, já o ácido glicérico pode ser obtido a partir da adsorção do glicerol, onde a interação ocorre entre um átomo de O de um carbono terminal e átomo de Pt, em cerca de 0,6 V. O ácido tartrônico, por sua vez, resulta de duas interações Pt-O (sendo O dos carbonos terminais), em potenciais intermediários. E o CO_2 é gerado quando todos os átomos vizinhos de O dos carbonos interagem com a superfície do eletrocatalisador, em potenciais acima de 1,1 V. Com isso, a formação do CO_2 pode ser realizada de duas maneiras, uma em baixos potenciais com co-adsorção da Pt-O e a outra em altos potenciais, o qual justifica a presença de CO_2 a partir do grupo central CH_2OH [33].

Em estudo comparando Pt e Au frente à eletrooxidação do glicerol, foi observado que os produtos formados sobre Au variam com o pH do eletrólito, já a Pt apresenta os mesmos produtos tanto em meio básico como em meio ácido, porém, outras espécies são observadas, além do ácido tartrônico e CO_2 , em potenciais acima de 0,6 V, tais como: o ácido glicólico, o ácido glioxílico e o ácido fórmico. Já para o Au são citados o ácido tartrônico, o ácido fórmico e CO_2 (em potenciais acima de 1,2 V), em meio ácido; e a dihidroxiacetona (em potenciais acima de 0,7 V) e o ácido tartrônico, ácido mesoxálico, ácido glioxílico e CO_2 , em meio alcalino. Outra observação é que a atividade do

Au para a eletrooxidação do glicerol é superior a da Pt em potenciais elevados [34]. A Figura 2.4 mostra os intermediários formados durante a eletrooxidação do glicerol sobre os eletrodos de Pt e de Au em meio ácido e básico. Outro trabalho referente à eletrooxidação do glicerol em meio básico sobre Pt e Au, sugere ainda que o ácido oxálico pode ser formado a partir do o ácido glicólico [35].

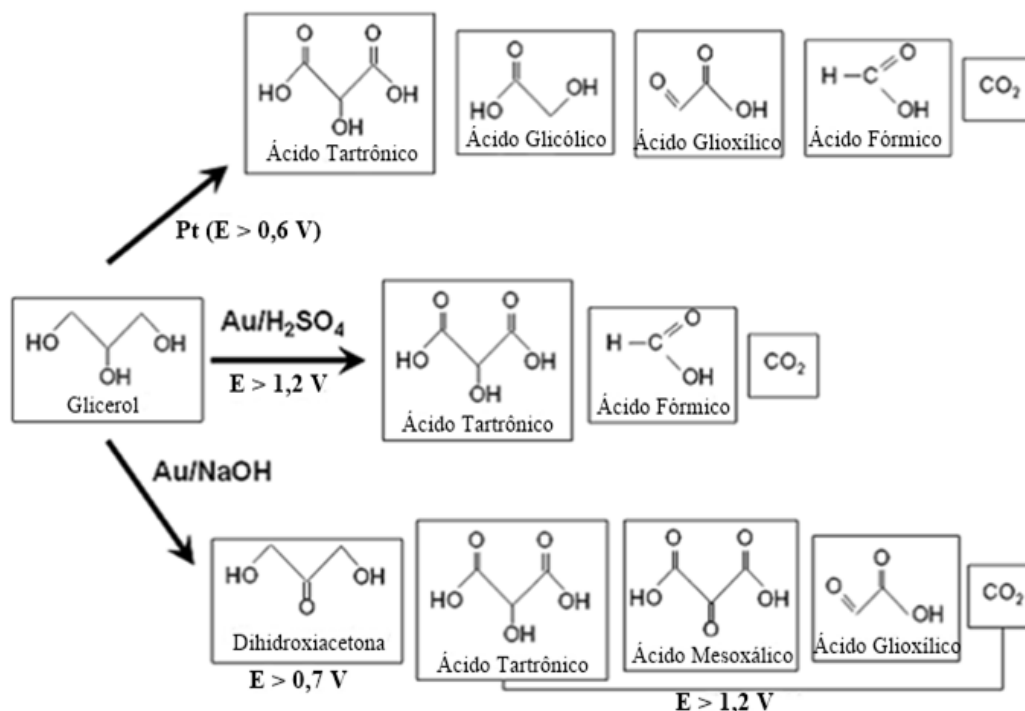


Figura 2.4. Esquema sugerido para os intermediários formados da eletrooxidação do glicerol sobre Pt e Au, em meio ácido e básico.

A platina e o paládio exibem uma menor atividade para eletrooxidação do glicerol que o ouro, em potenciais elevados [36]. E em baixos potenciais, observa-se que o Pd apresenta uma atividade inferior a da Pt [37], [38]. Quanto aos produtos gerados sobre o Pd, assim como em Pt e Au, sugere-se que há a formação de gliceraldeído, seguida do íon glicerato e a possível progressão da reação produz o íon tartronato seguido pelo íon mesoxalato [38].

Eletrodos de Pd modificados com Pt [39] são apontados como materiais mais ativos que os eletrodos individuais de Pd e de Pt frente a eletrooxidação do glicerol e essa melhora na atividade catalítica é atribuída principalmente à diferença nos mecanismos funcionais dos diferentes metais e à rota reacional e alcance da oxidação do glicerol.

Eletrocatalisadores de Au-Pd [40], [41] também têm mostrado maior atividade catalítica em direção à eletrooxidação do glicerol quando comparados com os eletrodos monometálicos. Alguns catalisadores a base de Pt sintetizados por diferentes métodos, tal como os binários como PtRu [42], PtSn [43], PtBi [44], Pt@Rd e Pt@Sn (nanopartículas core shell) [18], ternário como PtRuSn [45] e até quaternários como PtNiSnRu e PtNiSnIr [46] são investigados a fim de melhorar a atividade catalítica e a seletividade da eletrooxidação do glicerol.

Outros metais nobres, além da platina, Au como metal base contendo Ag [47], Mn_2O [48], e Pd contendo Fe e Mn [49], Ni e Ag [50] também foram investigados apresentando resultados promissores para a oxidação do glicerol.

Além dos metais nobres, o Ni tem sido empregado como catalisador para a oxidação do glicerol, sendo considerado um metal muito atrativo por possuir um menor custo e maior disponibilidade que estes metais nobres. Estudos sobre os eletrodos de Ni/C e de NiCo/C [51] mostram que esses materiais exibem atividade catalítica para a oxidação do glicerol, formando durante sua oxidação principalmente produtos como: glicerato, glicolato e formato, além de pequenas quantidades de tartronato e oxalato, como produtos. Foi detectado ainda, por meio de medidas de FTIR in situ, a presença do íon hidroxipiruvato e de CO_2 , sendo que a maior quantidade de CO_2 foi obtida com o uso do nanocatalisador de NiCo/C sugerindo, assim, que a adição de Co ao catalisador de Ni melhora a quebra da ligação C-C. Além disso, acredita-se que o gliceraldeído não foi identificado como um dos produtos devido sua reação com espécies OH^- provenientes do eletrólito suporte, oxidando-o rapidamente a glicerato. Outros eletrodos a base de Ni, contendo Fe como FeNi/C e FeCoNi/C [52] também foram estudados.

O tamanho de partículas e o suporte dos materiais usados como catalisadores são outros fatores estudados para verificar suas influências sobre a oxidação do glicerol [53].

2.2.2 Adsorção do glicerol

A atividade catalítica de superfícies sólidas tem sido investigada por meio de cálculos usando a Teoria do funcional de Densidade para complementar os estudos experimentais. E a descrição da interação entre a superfície e a molécula é fundamental para a compreensão da reatividade química da superfície e do processo catalítico. A interação de átomos e moléculas com a superfície de metais de transição pode ser explicada usando o modelo de bandas-d, aproximação em que os estados de valência do adsorbato interagem com os estados d do metal de transição [54], [55]. E a cinética das reações catalíticas, fornece uma relação entre as propriedades microscópicas do catalisador, as energias de adsorção e as barreiras de ativação das etapas elementares [54].

O conhecimento da adsorção da molécula de glicerol sobre superfície do catalisador, portanto, deve fornecer informações que ajudam no entendimento das etapas da catálise. Estudos teóricos, porém ainda poucos, referentes à adsorção do glicerol sobre superfícies de metais são encontrados. Estudo da adsorção do glicerol sobre as superfícies 111 de Pt, Pd, Rh e Cu indicam que o glicerol se liga a superfície, principalmente, por meio de seu grupo de hidroxila terminal, onde as distâncias M–O em Å são, respectivamente, 2,21; 2,29; 2,25 e 2,20 [56], [57].

Outro estudo da adsorção do glicerol sobre diferentes planos da superfície de Pt(100, 110 e 111) incluindo correção de van der Waals, a qual é usada para corrigir as interações de longo alcance [], mostra que a adsorção do glicerol é diferente de acordo com a orientação da superfície metálica, onde o glicerol se liga mais fortemente a Pt(110) e mais fraco com a Pt(111), além disso, a correção de van der Waals diminui as distâncias verticais às superfícies dos átomos de C, H e O e aumenta as energias de adsorção. Já os comprimentos e ângulos de ligação quase não são afetados com a adsorção da molécula de glicerol, contudo, os ângulos de torção são grandemente afetados [58].

3 Formalismo dos Métodos Teóricos

No presente capítulo apresentaremos a equação de Schrödinger de muitos corpos, na forma apropriada para o desenvolvimento dos cálculos teóricos, a aproximação adiabática, também conhecida como aproximação de Born-Oppennheimer, o método variacional, a teoria do funcional de densidade (DFT, do inglês “Density Functional Theory”) e o modelo de pseudopotenciais (PP) .

3.1 Equação de Schrödinger de muitos corpos

As propriedades eletrônicas de sistemas multieletrônicos podem ser determinadas por meio da solução da equação de Schrödinger de muitos corpos. Em geral, tratando-se de muitos corpos, essa equação não tem solução analítica, e então, tratamentos numéricos são utilizados para solucionar essa questão [59].

A equação de Schrödinger é uma equação de autovalor escrita na forma [59–61]:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \tag{3.1}$$

onde \hat{H} é o Hamiltoniano do sistema, Ψ é a função de onda e E , o autovalor de energia do sistema. O Hamiltoniano \hat{H} é composto pelo termo correspondente à energia cinética de todas as partículas que constituem o sistema mais o termo da energia potencial devido à interação entre essas partículas. A função de onda Ψ depende das coordenadas espaciais e de spin de todas as partículas. Para um sistema, não relativístico, constituído de N elétrons e M núcleos interagentes entre si, a função de onda Ψ é representada por

$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N; \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M)$, onde r_i e R_I representam as coordenadas do i -ésimo elétron e J -ésimo núcleo, respectivamente. O Hamiltoniano pode ser escrito como:

$$\hat{H}_{el} = -\hat{T}_e + T_n + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn}. \quad (3.2)$$

O termo \hat{T}_e , na Equação (3.2), corresponde ao operador da energia cinética dos elétrons, dado como:

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2, \quad (3.3)$$

onde m_e é a massa do elétron; \hbar , a constante de planck dividida por 2π e ∇_i^2 , o operador Laplaciano para o i -ésimo elétron, escrito em coordenadas cartesianas como:

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}. \quad (3.4)$$

O termo \hat{T}_n corresponde ao operador de energia cinética dos núcleos atômicos que constituem o sistema, dado como:

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_I \frac{1}{M_I} \nabla_I^2, \quad (3.5)$$

onde M_I é a massa do núcleo e ∇_I^2 , o operador Laplaciano para o I -ésimo núcleo, escrito em coordenadas cartesianas como:

$$\nabla_I^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_I^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_I^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_I^2}. \quad (3.6)$$

O termo \hat{V}_{ne} corresponde ao operador de energia potencial devido à interação elétron-núcleo, dado como:

$$\hat{V}_{ne} = -\sum_{i,I} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|}, \quad (3.7)$$

onde e é a carga do elétron; Z_I , o número atômico do I -ésimo núcleo; ϵ_o , a permissividade do vácuo e \vec{r}_i e \vec{R}_I , os vetores de posição para o i -ésimo elétron e para o I -ésimo

núcleo, respectivamente.

O termo \hat{V}_{ee} corresponde ao operador de energia potencial devido à interação elétron-elétron, dado como:

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (3.8)$$

E o termo \hat{V}_{nn} corresponde ao operador de energia potencial devido interação núcleo-núcleo, dado como:

$$\hat{V}_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}. \quad (3.9)$$

Substituindo as Equações (3.3, 3.5, 3.7 - 3.9) na Equação (3.2) do Hamiltoniano \hat{H} , e depois substituindo o resultado na Equação (3.1), temos a equação de Schrödinger de muitos corpos na forma utilizada em cálculos de primeiros princípios, a saber:

$$\left[- \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right] \Psi = E_{tot} \Psi \quad (3.10)$$

sendo que as constantes fundamentais de Física, nessa equação, são:

$$\hbar = 1,054571726 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s};$$

$$m_e = 9,109382910 \times 10^{-31} \text{ kg};$$

$$m_p = 1,672621777 \times 10^{-27} \text{ kg};$$

$$e = 1,602176565 \times 10^{-19} \text{ C};$$

$$\epsilon_o = 8,854187820 \times 10^{-12} \text{ J}^{-1}\text{C}^2\text{m}^{-1};$$

e a massa nuclear M_I , é dada como:

$$M_I = Z_I m_p.$$

A Equação (3.10), geralmente, é escrita de acordo com o sistema de unidades atômicas, em que a unidade de comprimento é o raio de Bohr $a_o = 0,529177$, a unidade de massa é massa do elétron, a unidade de carga é a carga do elétron e a unidade de energia é o Hartree (Ha), escrita como:

$$Ha = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_o a_o} = 27,2113845 \text{ eV}, \quad (3.11)$$

que é a energia potencial média de um par de elétron-próton.

Então, dividindo ambos os lados da Equação (3.10) por Ha, e escrevendo as coordenadas espaciais em unidades de a_o e a energia total E_{tot} em unidade de Ha, a equação de Schrödinger para muitos corpos passa a ser escrita como:

$$\left[-\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^M \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_{i \neq j} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right] \Psi = E_{tot} \Psi \quad (3.12)$$

Agora, observa-se que a equação de Schrödinger, descrita na Equação (3.12), está escrita apenas em termos das coordenadas eletrônicas e nucleares, das massas nucleares e dos números atômicos das espécies que constituem o sistema de muitos corpos.

3.2 Aproximação de núcleos fixos

Na Equação (3.12) há dois termos associados à energia cinética: o primeiro termo, dentro do colchete, representa a energia cinética dos elétrons e o segundo, representa a energia cinética dos núcleos atômicos. Os elétrons, no entanto, são muito mais leves que os núcleos, o que confere àqueles uma velocidade muito maior que a desses. Isso sugere que o tempo em que o elétron se desloca numa determinada distância é muito menor do que o tempo que o núcleo precisa para se deslocar na mesma distância. Em outras palavras, para os elétrons, é como se os núcleos estivessem em repouso. Diante dessa constatação, é razoável considerar que os núcleos encontram-se em repouso

comparados com os elétrons. Assim, o termo cinético referente aos núcleos pode ser considerado desprezível em relação ao termo cinético dos elétrons e pode ser eliminado do Hamiltoniano na Equação (3.12). A eliminação do termo que contém a energia cinética dos núcleos é conhecida como *aproximação adiabática* ou *aproximação de Born-Oppennheimer*.

Adotando a aproximação de Born-Oppennheimer, a equação de Schrödinger de muitos corpos passa a ser escrita como:

$$\left[-\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i \neq j} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right] \Psi = E_{tot} \Psi \quad (3.13)$$

A função de onda Ψ , por sua vez, deve obedecer a condições de contorno adequadas e deve ainda ser antissimétrica perante a troca das coordenadas de dois elétrons quaisquer, isto é, muda de sinal quando ocorre essa troca, produzindo assim uma separação espacial entre os elétrons que têm o mesmo spin resultando assim numa redução da energia de Coulomb, devido à natureza fermiônicas ¹ dos elétrons [59–61].

3.3 Método Variacional

A solução da equação de Schrödinger para a obtenção das propriedades dos sistemas multieletrônicos é difícil mesmo com o auxílio de métodos numéricos. No entanto, segundo o princípio variacional, esse problema pode ser contornado, visto que, a energia do estado fundamental pode ser aproximada sem a necessidade de resolver essa equação [59,61].

De acordo com o teorema variacional, para um sistema com um Hamiltoniano independente do tempo \hat{H} e com a energia do estado fundamental E_1 , tem-se que:

$$\frac{\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} \geq E_1, \quad (3.14)$$

onde ϕ é qualquer função de onda bem comportada que obedece às condições de con-

¹partículas fermiônicas são partículas que possuem spin semi-inteiro

torno do problema e a essa função chamada-se de *função variacional tentativa* [59].

Para uma boa aproximação de E_1 , é feito uma minimização usando várias funções variacionais tentativas ϕ que levem ao valor mais baixo da *integral variacional*, na Equação (3.14).

3.4 DFT

A Teoria do Funcional de Densidade (DFT) permite o estudo de estrutura eletrônica de sólidos e molécula, tornando-se um importante método para o estudo de sistemas com tamanho moderado a grande e levando a resultados com uma boa acuracidade e um custo computacional razoável. Esse método tem sido impulsionado pelo desenvolvimento de funcionais de troca-correlação mais precisos e algoritmos eficientes de integração numéricas e, popularizado e expandido, pela sua implementação em pacotes de cálculos de estrutura eletrônica, principalmente, os não-comerciais [60].

A densidade eletrônica $\rho(r)$ é definida como o número de elétrons por unidade de volume em um dado estado, ela depende somente das coordenadas x , y e z em um sistema tridimensional, e ao contrário da função de onda, pode ser facilmente mensurada experimentalmente. Esta é usada na DFT, como variável básica para determinar as propriedades de um sistema eletrônico (em vez da função de onda, na Equação de Schrödinger). E o termo funcional é empregado porque ρ é uma função da função de onda [59], dada na Equação 3.15:

$$\rho(r) = N \int \dots \int |\psi(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2 ds_1 dx_2 \dots dx_N \quad (3.15)$$

Os fundamentos da DFT foram propostos por Hohenberg e Kohn [62], em 1964, por meio de dois teoremas. No entanto, outros modelos usando a densidade eletrônica já tinham sido propostos como o modelo de Thomas-Fermi [60], que para aproximar a distribuição de um gás de elétrons e desenvolver o funcional de energia utilizou-se de argumentos estatístico. De acordo com o primeiro teorema de Hohenberg e Kohn,

o potencial externo $v(r)$, é determinado como sendo um funcional único da densidade eletrônica $\rho(r)$, além de uma constante aditiva.

A densidade eletrônica também determina o número de elétrons N , sendo:

$$N = \int \rho(r) dr. \quad (3.16)$$

Então, com a determinação do $v(r)$ e N , o hamiltoniano, a função de onda Ψ do estado fundamental e todas as outras propriedades eletrônicas (como a energia) do sistema podem ser obtidos. A energia do sistema é um funcional da densidade eletrônica $\rho(r)$, e pode ser escrita como

$$E_v[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] = F[\rho] + \int \rho(r)v(r)dr \quad (3.17)$$

onde o índice v refere-se a dependência da E com relação ao potencial externo. E o funcional $F[\rho]$, é dado como:

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (3.18)$$

onde V_{ee} , o potencial de interação elétron-elétron, pode ainda ser separado em J (a parte clássica, que descreve a interação de Coulomb) e mais um outro termo correspondendo a parte não clássica. O funcional $F[\rho]$ depende somente de ρ e é universal, ou seja, sua forma não depende do sistema particularmente considerado. Contudo, esse funcional é desconhecido e, dessa forma, a obtenção da energia por meio da Equação 3.17 não é prática.

De acordo com o segundo teorema de Hohenberg e Kohn, é demonstrado que para toda densidade tentativa $\tilde{\rho}(r)$, tal que $\tilde{\rho}(r) \geq 0$ e $\int \tilde{\rho}(r)dr = N$ para todo r , E_o é dada como:

$$E_o \leq E_v[\tilde{\rho}], \quad (3.19)$$

onde E_o é a energia do estado fundamental. Esse segundo teorema usa o princípio

variacional para encontrar a densidade eletrônica de um determinado sistema.

A densidade eletrônica, porém, deve ser v – representável e N – representável. A v – representatividade da densidade eletrônica assegura que o potencial externo $v(\tilde{r})$ obtido a partir de $\tilde{\rho}(r)$ seja o verdadeiro potencial externo. Já a N – representatividade, garante que ela ρ seja obtida a partir de uma função de onda Ψ antissimétrica. Este último requisito pode ser atingido se as condições, nas Equações 3.20, forem satisfeitas [59], [61].

$$\rho(r) \geq 0 \quad (3.20a)$$

$$\int \rho(r) dr = N \quad (3.20b)$$

$$\int |\nabla \rho(r)^{1/2}|^2 dr < \infty \quad (3.20c)$$

A restrição da v – representatividade pode ser eliminada com a formulação da procura restrita de Levi, onde o funcional universal na Equação 3.18 pode ser definido como:

$$F[\rho_o] = \langle \Psi_o | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_o \rangle = \min_{\Psi \rightarrow \rho_o} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \quad (3.21)$$

sendo procurado entre todas as funções de onda antissimétricas, aquela que gera a densidade de entrada ρ_o e o funcional $F[\rho_o]$ corresponde ao valor mínimo esperado de $\langle \hat{T} + \hat{V}_{ee} \rangle$. Essa definição também elimina outra limitação original dos teoremas de Hohenberg e Kohn, a necessidade de não degenerescência dos estados [59], [61].

Os teoremas de Hohenberg e Kohn não fornecem o modo de calcular a energia E_o a partir de ρ_o . Para resolver este problema, Kohn e Sham [63] desenvolveram um método para a obtenção da energia através de um conjunto de equações resolvidas por um procedimento autoconsistente com base num sistema de referência de partículas não interagentes. Eles reescreveram a equação de energia para o estado fundamental propondo o funcional G:

$$E[\rho] = \int v(r)\rho(r)dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{r-r'} dr dr' + G[\rho] \quad (3.22)$$

onde $G[\rho]$ é um funcional universal e é dado como:

$$G[\rho] = T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (3.23)$$

onde T_s não é o funcional exato da energia cinética, tal como dado em $F[\rho]$ na Equação 3.18, mas sim o funcional de energia cinética de um sistema de elétrons que não interagem e que possui a mesma densidade de um sistema de elétrons que interagem, o termo $E_{xc}[\rho]$, por sua vez, corresponde ao funcional da energia de troca e correlação. A minimização da Equação 3.22 deve satisfazer a Equação de Euler:

$$\mu = v(r) + \frac{\delta G[\rho]}{\delta \rho(r)}, \quad (3.24)$$

a qual está associada à condição imposta na Equação 3.20b.

Assim, para a Equação 3.22, μ é:

$$\mu = v_{ef}(r) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(r)}, \quad (3.25)$$

onde v_{ef} , o potencial efetivo obtido com minimização da energia, é:

$$v_{ef}(r) = v(r) + \int \frac{\rho(r')}{r - r'} dr' + v_{xc}, \text{ sendo} \quad (3.26)$$

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)}. \quad (3.27)$$

A obtenção do potencial efetivo v_{ef} é feita por meio da solução da Equação de Schrödinger de um elétron

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}(r)\right]\psi_i = \varepsilon_i\psi_i \quad (3.28)$$

e $\rho(r)$, é obtida de acordo com a Equação 3.31

$$\rho(r) = \sum_i^N \sum_s |\psi_i(r, s)|^2. \quad (3.29)$$

No método de Kohn-Sham (KS), inicialmente uma dada densidade $\rho(r)$ é usada para gerar o $v_{ef}(r)$ através da Equação 3.26 e, a partir das Equações 3.28 e 3.31, obtém-se uma nova densidade $\rho(r)$. A energia total pode ser calculada diretamente a partir da Equação 3.22 ou indiretamente com a Equação abaixo:

$$E = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{r-r'} dr dr' + E_{xc}[\rho] - \int v_x c(r)\rho(r) dr, \quad \text{onde} \quad (3.30)$$

$$\sum_i^N \varepsilon_i = \sum_i^N \langle \psi_i | -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}(r) | \psi_i \rangle = T_s[\rho] + \int v_{ef}(r)\rho(r) dr. \quad (3.31)$$

O método de KS resolveu o problema do funcional exato e desconhecido $T[\rho]$ na Equação 3.18, através da consideração do sistema de partículas não interagentes, porém, introduziu um outro problema que é o uso do funcional $E_{xc}[\rho]$, o qual também é desconhecido e contém a diferença entre $T[\rho]$ e $T_s[\rho]$ e mais a parte não clássica do $V_{ee}[\rho]$. Assim, diferentes aproximações como a LDA (local density approximation) e a GGA (generalized gradient approximation) têm sido usadas para propor os funcionais de troca e correlação. A LDA é uma aproximação que considera a densidade eletrônica é local, ou seja, que não depende da posição. Já a GGA considera a não homogeneidade local da densidade eletrônica. Dentre os funcionais de troca e correlação de aproximação do gradiente generalizado, o PBE-GGA, proposto por Perdew, Burke e Ernzerhof, destaca-se por não conter parâmetros empíricos, além de ser um dos mais precisos [64].

3.5 Método de Pseudopotenciais

O método de pseudopotencial (PP) é um importante método usado no estudo de sólidos em cálculos computacionais, pois graças a este método, o tempo computacional tem sido reduzido.

A aproximação de pseudopotenciais se baseia no fato de que apenas os elétrons de valência participam efetivamente das ligações químicas nos materiais e de que os elétrons do caroço, os elétrons que estão mais fortemente ligados aos núcleos atômicos, têm pouca influência nas propriedades dos materiais, podendo assim, haver uma separação entre os elétrons de um determinado sistema em: elétrons de valência e elétrons do caroço. Com essa separação, os elétrons do caroço e o forte potencial Coulômbico são removidos e substituídos por um pseudopotencial efetivo muito mais fraco e as funções de ondas dos elétrons de valência que sofrem fortes oscilações na região próxima ao núcleo são substituídas por pseudofunções que variam mais suavemente próximo ao núcleo [65].

Esta aproximação teve como base o método das ondas planas ortogonalizadas (OPW, do inglês, orthogonalized plane wave) de Herring em 1940. Neste método, as funções de ondas dos elétrons de valência foram expandidas em bases compostas por ondas planas que foram ortogonalizadas em relação às funções dos elétrons do caroço.

Phillips e Kleinmann propuseram a definição de pseudopotencial, considerando uma função de onda como sendo uma onda plana ortogonalizada [76]:

$$\Psi = \phi - \sum_c \langle \chi_c | \phi \rangle \chi_c, \quad (3.32)$$

onde χ_c é a função de onda do caroço e ϕ é uma determinada função suave representada por uma onda plana. Substituindo a Equação (3.32) na equação de Schrödinger (Equação (3.1)), obtém-se que:

$$H\phi - \sum_c \langle \chi_c | \phi \rangle H\chi_c = E\phi - E \sum_c \langle \chi_c | \phi \rangle \chi_c, \quad (3.33)$$

em que χ_c , a função do caroço, é a autofunção do Hamiltoniano H que corresponde ao autovalor E_c . Expressando a Equação (3.33) em termos de ϕ , tem-se:

$$H\phi - V_R\phi = E\phi \quad (3.34)$$

onde V_R é o operador definido como:

$$V_R \equiv \sum_c (E - E_c) \langle \chi_c | \phi \rangle \chi_c \quad (3.35)$$

Sendo V_p o potencial de interação que satisfaz a equação de Schrödinger para a função suave ϕ ,

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_p\right]\phi = E\phi, \quad (3.36)$$

o qual é dado como:

$$V_p = V(\vec{r}) + V_R. \quad (3.37)$$

Esse potencial V_p que adiciona o termo V_R ao potencial atrativo do cristal $V(\vec{r})$ é denominado de pseudopotencial de Phillips e Kleinman. Geralmente, V_R trata-se de um operador não-local, isto é, dependente do momento angular, que age sobre uma função arbitrária $f(\vec{r})$

$$\begin{aligned} V_R f(\vec{r}') &= \sum_c (E - E_c) \chi_c(\vec{r}) \int \chi_c^*(\vec{r}') f(\vec{r}') d\vec{r}' \\ &= V_R(\vec{r}, \vec{r}') f(\vec{r}') d\vec{r}' \end{aligned} \quad (3.38)$$

em que

$$V_R(\vec{r}, \vec{r}') = (E - E_c) \chi_c^*(\vec{r}') \chi_c(\vec{r}). \quad (3.39)$$

Após elaboração do pseudopotencial de Phillips e Kleinman, os pseudopotenciais vêm evoluindo significativamente por várias razões: primeiro,

3.6 Sólidos cristalinos ou sistemas periódicos

Os cálculos computacionais de sólidos ou sistema periódicos envolve a consideração de algumas aproximações como a aproximação de supercélulas, o uso de ondas planas como funções de onda, o uso dos pontos k , os quais são pontos do espaço recíproco para definir a zona de Brillouin bem como o tratamento de suavização dado ao problema causado pela função de ocupação de Fermi acentuada.

3.6.1 Supercélulas

A aproximação de *supercélula* é feita pela construção de uma grande célula unitária por meio da repetição periódica de uma dada configuração (célula unitária de uma dada rede que se deseja estudar) por todo espaço. A supercélula permite o estudo de um sistema aperiódico dentro de um outro sistema que possui condições de contorno periódicas.

Essa aproximação faz uso do teorema de Bloch, no qual as funções de ondas de um sistema são tomadas como o produto de uma função que contém a parte expressa como onda e outra função que contém a periodicidade da rede, tal como:

$$\Psi_k(r) = e^{ikr} u_k(r) \quad (3.40)$$

onde a parte com periodicidade da rede, $u_k(r)$, pode ser expandida em ondas planas, de forma que:

$$u_k(r) = \sum_G c_k - G e^{iGr} \quad (3.41)$$

com G sendo o conjunto de vetores que definem a rede de um cristal no espaço recíproco. O espaço recíproco é o espaço definido pelos vetores que contém periodicidade da rede cristalina propagando-se na direção dos parâmetros de rede. O conjunto G é formado pelos para um sistema tridimensional é formado pelos vetores

3.6.2 Ondas Planas

Uma onda plana pode ser definida como:

$$\Psi = e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (3.42)$$

onde \vec{k} é o vetor de onda e \vec{r} é o vetor de posição. A magnitude do vetor de onda, $|k|$, é proporcional ao recíproco de seu comprimento de onda ou da sua frequência,

$$|k| = \frac{2\pi}{\lambda}. \quad (3.43)$$

O uso do termo *onda plana* implica nas seguintes características: (a) a amplitude é constante em qualquer plano perpendicular a \vec{k} e (b) $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ é periódica com comprimento de onda λ .

Os pontos k , pontos do espaço recíproco ou do espaço dos momentos, são os vetores de onda permitidos definidos como pontos cujas as coordenadas são múltiplos de $2\pi/L$, onde L é a aresta do cubo. Devido à simetria da rede cristalina dos sólidos, as propriedades destes podem ser determinadas com base nos cálculos restritos à uma determinada região chamada de *zona de Brillouin*, o que faz com que o número de pontos k necessário seja reduzido e, conseqüentemente, o tempo de cálculo.

Geralmente, os cálculo das propriedades envolve a integração sobre a zona de Brillouin. A distribuição dos elétrons, nos metais, seguem a distribuição de Fermi-Dirac.

4 Objetivos

4.1 Geral

- Estudar a adsorção e de diferentes isômeros do glicerol nas superfícies de átomos de Pt(001) e Pt₃Sn₁(001), incluindo correção de van der Waals.

4.2 Específicos

- Obter as estruturas para a molécula de glicerol e para as supercélulas metálicas usando um programa gráfico para desenhá-las;
- Obter as coordenadas das estruturas da molécula de glicerol e das supercélulas metálicas, a fim de posteriormente usá-las no relaxamento das estruturas;
- Obter as energias de cada uma das estruturas por meio do cálculo de relaxamento das estruturas;
- Obter a energia de adsorção para as diferentes configurações do glicerol sobre as superfícies metálicas de Pt(001) e Pt₃Sn₁(001), a partir das energias das estruturas calculadas no relaxamento;
- Adicionar a correção de van der Waals nos cálculos de relaxamento para as interações de longo alcance;
- Obter as densidades de cargas e estados para o entendimento das propriedades eletrônicas dos sistemas.

5 Metodologia

5.1 Informações computacionais

Os cálculos foram realizados com base na abordagem da DFT usando o funcional da aproximação de gradiente generalizado proposto por Perdew-Burke-Ernzerhof, o PBE-GGA [64], por meio do programa Quantum Espresso [67].

No tratamento dos elétrons do caroço, foram usados os seguintes pseudopotenciais:

- Pt.pbe-n-rrkjus_psl.0.1.UPF;
- Sn.pbe-dn-rrkjus_psl.0.2.UPF;
- C.pbe-n-rrkjus_psl.0.1.UPF;
- O.pbe-n-rrkjus_psl.0.1.UPF e
- H.pbe-rrkjus_psl.0.1.UPF,

os quais foram extraídos da página do Quantum Espresso.

E como conjunto de bases, foram utilizadas ondas planas, as quais, geralmente, são empregadas em cálculo de estruturas periódicas.

Os efeitos da descontinuidade da superfície de Fermi estão foram tratados por meio da técnica smearing de Marzari-Vanderbilt. Esse tratamento é utilizado devido a natureza de bandas de energia apresentada por metais, onde o cálculo da energia de banda envolve a integração de uma região com finita de pontos k

Além disso, correções de van der Waals [69], as quais incluem as interações de longo alcance, também foram utilizadas.

Foram realizados três tipos de cálculos diferentes: *scf* (*self-consistent field*), *nscf* (*non-self-consistent field*) e o *relax*. O cálculo *scf* obtém a configuração com mais baixa energia (**single point**) sem realizar a otimização geométrica do sistema, ou seja, mantém os íons fixos. Inicialmente, este tipo de cálculo foi realizado apenas para a otimização de alguns dos parâmetros usados nos cálculos de, tais como: **ecutwfc** e **k_POINTS**, os quais são as palavras-chaves do input que definem, respectivamente, a energia de corte em ondas planas usadas como funções de ondas e os pontos k. Posteriormente, foi usado para em seguida calcular o *nscf*, a partir das coordenadas obtidas após o relaxamento.

O cálculo de relaxamento, *relax*, é o cálculo de otimização da geometria do sistema. E o *nscf* é um cálculo que necessita do resultado do *scf* realizado com as coordenadas otimizadas no relaxamento para a fornecer o $V_{eff}(\vec{r})$. Para fazer este cálculo, acrescenta-se no input é adicionada ao input a seguinte palavra-chave: **nbnd**, a qual define o número de estados que deverá ser calculado. Com o resultado deste, foi calculado as densidades de cargas e de estados através dos executáveis *projwf.x* e *pp.x*.

O executável *pp.x* foi usado para extrair a densidade de carga dos outputs do cálculo *nscf* e escrever os dados de densidade de carga em formato adequado para editar graficamente. *projwf.x* projeta as funções de ondas sobre os orbitais atômicos

5.2 Obtenção das estruturas

Neste trabalho, os sistemas investigados foram estruturas de supercélulas de átomos de Pt e de Pt_3Sn_1 e da molécula de glicerol. E o pacote gráfico XCrySDen [66] foi utilizado para analisar e visualizar as estruturas.

5.2.1 Estruturas da molécula de glicerol

As estruturas para a molécula de glicerol que foram usadas neste trabalho são duas estruturas encontradas na literatura e uma terceira obtida a partir de uma o otimização da estrutura na Figura feita no programa gaussian usando **b3lyp/6-311++g(d,p)**.

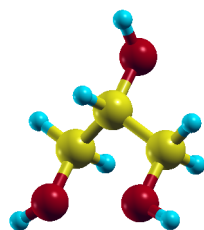


Figura 5.1. Estrutura 3 para o glicerol antes da otimização.

5.2.2 Construção da supercélula

As supercélulas foram construídas criando fatias com três camadas a partir da repetição de duas unidades das células unitárias nas direções dos eixos a e b e apenas uma na direção do eixo c por meio do programa Vesta. Para isso, foram usados os arquivos cif das células unitárias da Pt [73] e Pt_3Sn_1 [74]. A Figura 5.2 apresenta as estruturas das células unitárias para Pt e Pt_3Sn_1 , respectivamente. Essas células unitárias possuem estrutura cúbica de face centrada (fcc) e parâmetros de rede experimentais cujo os valores são 3,9231 Å para os átomos de Pt e 3,9670 Å para os átomos da liga Pt_3Sn_1 . As supercélulas possuem ainda uma camada de vácuo de cerca de 24 Å.

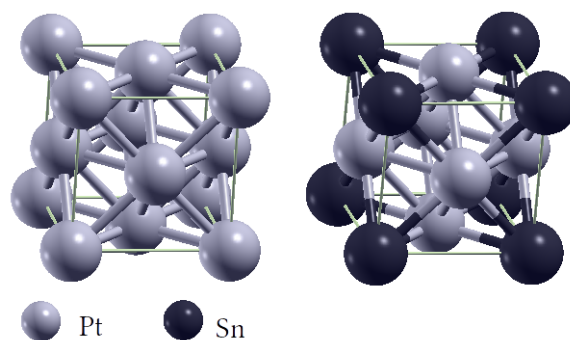


Figura 5.2. Célula unitária da estrutura fcc para a Pt e Pt_3Sn_1 , visualizadas pelo XCrySDen.

A Figura 5.3 mostra a repetição para a célula unitária da Pt_3Sn_1 para a construção da supercélula 2x2x1. A superfície desta supercélula é o plano 001 destacado em azul.

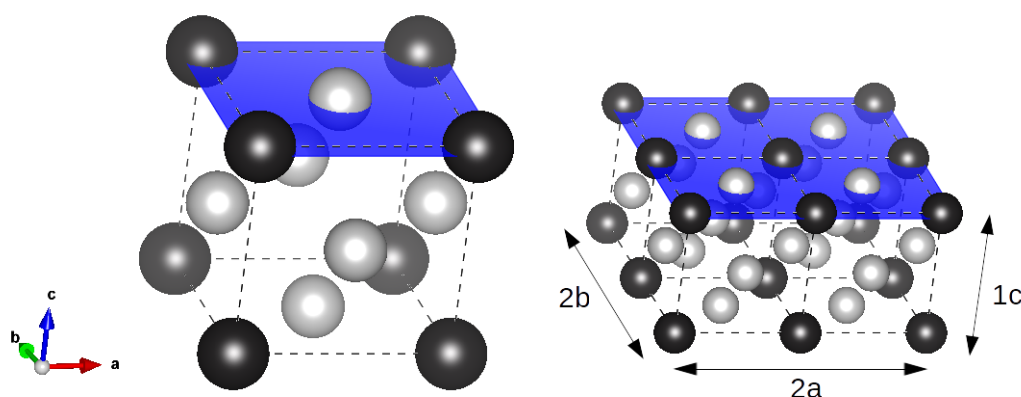


Figura 5.3. Construção da supercélula a partir repetição 2x2x1 da célula unitária da Pt_3Sn_1 .

5.3 Relaxamento das estruturas

As estruturas (o glicerol, a supercélula e a supercélula com o glicerol) foram devidamente relaxadas. O relaxamento é o cálculo que gera a energia do sistema, a qual foi usada para o cálculo da energia de adsorção. As supercélulas sem o glicerol foram relaxadas duas vezes, na primeira, todas as coordenadas dos sistemas ficaram livres para obtenção dos rearranjos das posições dos átomos e, na segunda, somente a primeira camada (de cima) permaneceu livre e as outras duas foram mantidas fixas.

Então, após o relaxamento das estruturas, foram obtidas as energias dos sistemas e calculadas as energias de adsorção do glicerol sobre as supercélula de acordo com a Equação 5.1:

$$E_{ads} = E_{sup+gli} - (E_{sup} + E_{gli}) \quad (5.1)$$

onde a energia de adsorção, E_{ads} , é a diferença entre a energia da supercélula contendo o glicerol e a soma da energia da supercélula, E_{sup} , com a energia da molécula de glicerol, E_{gli} .

5.4 Obtenção das densidade de estados e carga

A densidade de estados (DOS), $g(E)$ que é o número de estados por unidade de energia e por unidade de volume, é uma quantidade muito útil para investigar as

propriedades eletrônicas dos sistemas. A densidade de estados para sólidos cristalinos pode ser dada como:

$$g(E) = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \sum_n \int d^3k \delta(E - E_n(\vec{k})) \quad (5.2)$$

onde

A densidade de estados (DOS) pode ser decomposta em densidades parciais de estados (PDOS), a qual é densidades de estados projetados que estão associados aos diferentes orbitais moleculares (MO) ou átomos. Esta grandeza fornece uma riqueza de informações a cerca das interações entre os diferentes orbitais ou átomos que, geralmente, é demonstrada pelo alinhamento dos picos dos espectros de PDOS.

As densidade de estados parciais e carga foram obtidas a partir de cálculos nscf contendo das novas coordenadas dos sistemas obtidas com relaxamento e usando os inputs apresentados no Apêndice.

Os dados de densidade de estados parciais foram ainda somados para serem apresentados em termos de átomos ou orbitais.

A Figura x apresenta, esquematicamente, o procedimento adotado para as realizações das atividades neste trabalho.

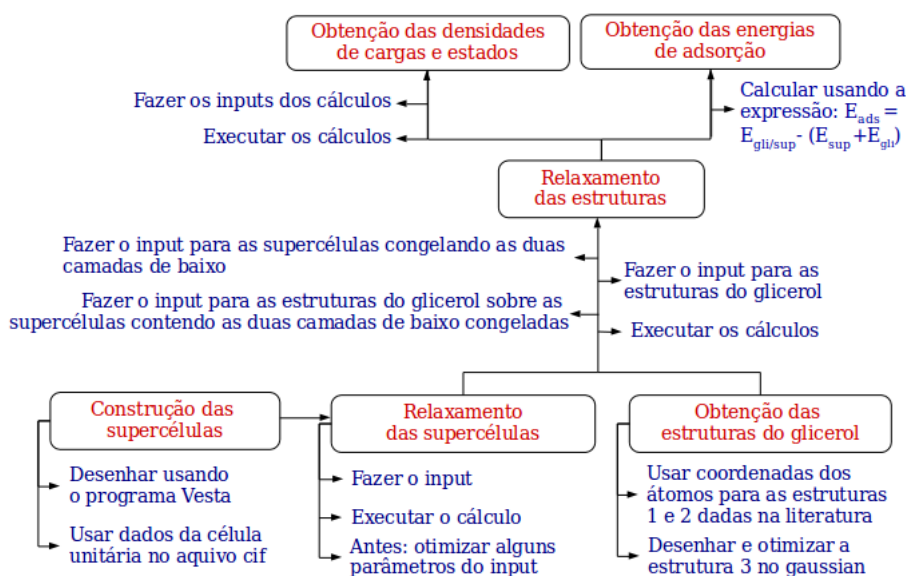


Figura 5.4 – Esquema da metodologia deste trabalho.

6 Resultados e Discussão

6.1 Otimização dos Parâmetros do Input

A energia de cortes das ondas planas dadas em Ry é dada no parâmetro `ecutwfc` do input e o valor utilizado foi de 25 Ry como citado na metodologia. Esse valor foi escolhido por meio de cálculos ‘scf’ com a convergência de cálculos da energia total em relação aos valores de cutoff. A Figura 6.1 mostra o gráfico da energia total em relação aos valores de cutoff para a estrutura da supercélula de Pt(001).

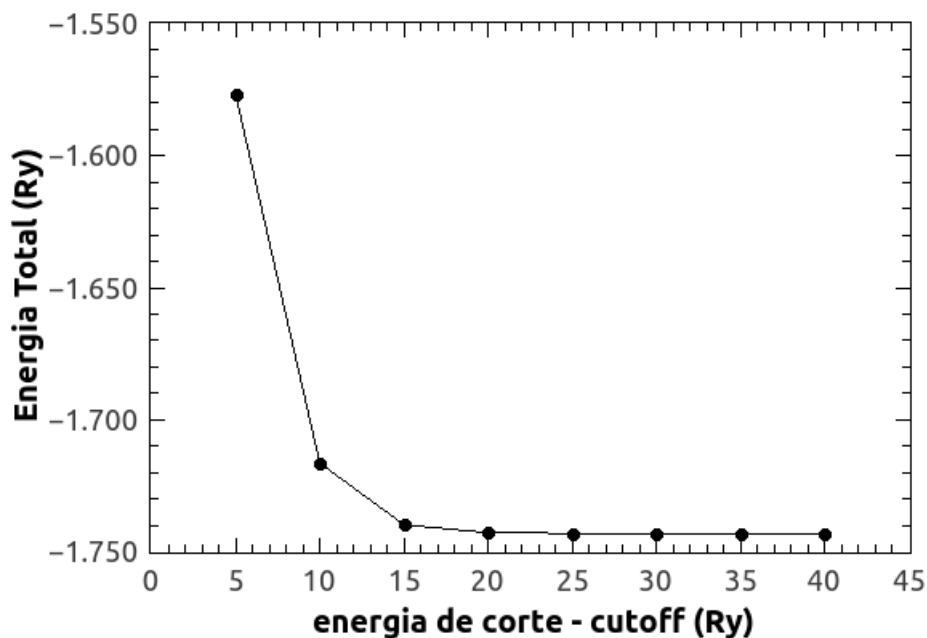


Figura 6.1 – Gráfico da variação da energia total com a mudança nos valores de energia de cortes das funções de ondas para a supercélula de Pt(001).

Os pontos k também foram escolhidos por meio de cálculos ‘scf’ através da convergência da energia total com relação aos valores desses pontos, mostrado o gráfico

na Figura 6.2, onde o valor escolhido foi 6 6 1. Esse gráfico é referente aos dados da variação da energia total com os pontos K para a supercélula de Pt(001). Como pode ser visto, a energia total do sistema vai convergindo para um determinado valor a medida que se aumenta os valores da energia de corte e dos pontos k.

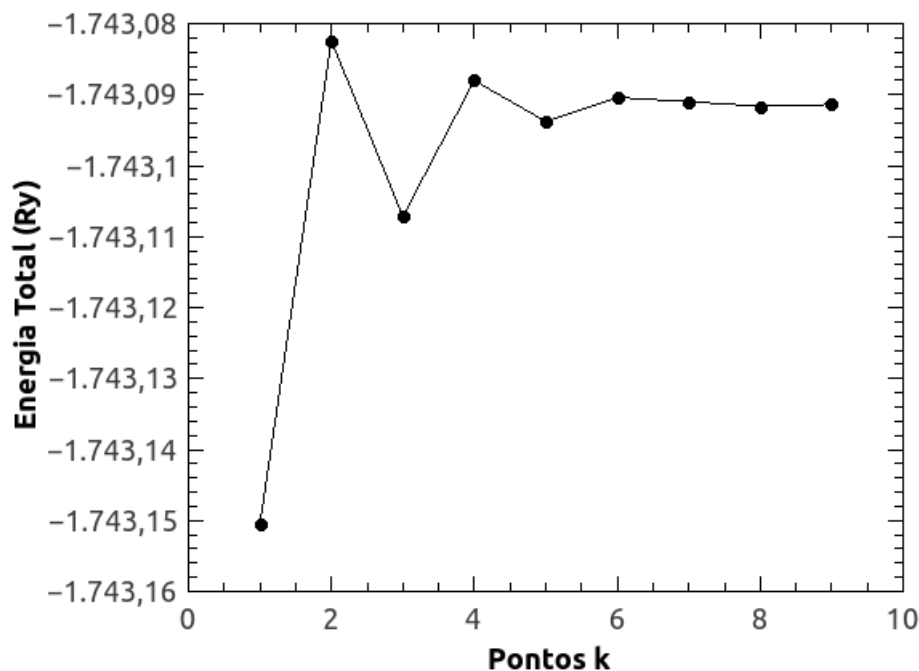


Figura 6.2 – Gráfico da variação da energia total com a mudança nos valores dos pontos k para a supercélula de Pt(001).

6.2 Otimização das Estruturas

6.2.1 Estruturas do glicerol

O glicerol é uma molécula que pode apresentar interações inter e intra moleculares e, como resultados dessas interações, esta molécula possui muita flexibilidade. E as interações podem ser atribuídas, principalmente, devido a presença dos três grupos OH na molécula.

Estudos teóricos realizados com diferentes tipos de aproximações teóricas da DFT e conjuntos de bases, nas fases gasosa e aquosa, apontam que a molécula de glicerol que possui 126 conformações diferentes [71].

As estruturas da molécula de glicerol, aqui adotadas para o estudo da adsorção sobre superfícies metálicas, estão apresentadas na Figura 6.3, onde **1** e **2**, são estruturas apontadas na literatura como sendo as configurações de mais baixas energias [71], e **3**, é a estrutura obtida após a otimização também usando uma abordagem com base na DFT descrita na metodologia.

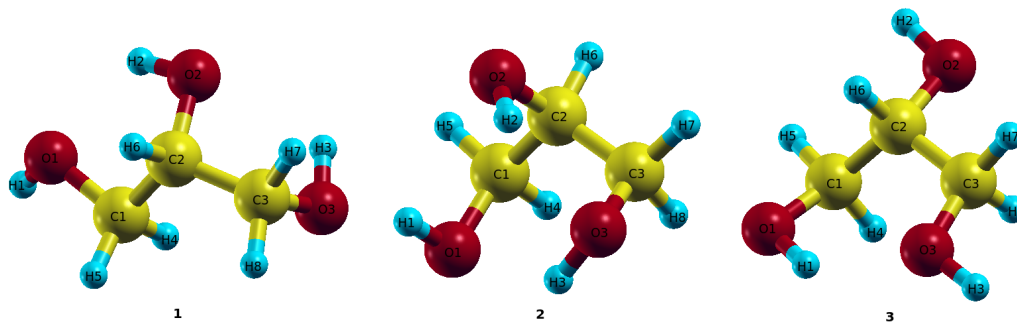


Figura 6.3 – Estruturas para o glicerol.

Após a otimização geométrica das três estruturas do glicerol, estas apresentaram configurações com a energia diferindo apenas nas casas decimais, sendo que a estrutura **1** apresentou o valor mais baixo e a estrutura **2**, o valor mais alto. Com a estrutura **3**, apresentando uma energia cujo o valor está entre os valores das duas primeiras.

Os comprimentos de ligações referentes a estas estruturas após o relaxamento, sem e com o uso da correção de van der Waals, estão apresentados na Tabela 6.1. E nela, como pode ser visto, a adição da correção de van der Waals não provocou grandes alterações nos comprimentos das ligações.

Comparando os valores médios dos comprimentos de ligação para o glicerol com dados da literatura [58], onde foi usado o mesmo funcional, mas com diferente abordagem no tratamento do elétron do caroço, como apresentado na Tabela 6.2, observou-se que a maior diferença nos valores médios dos comprimentos de ligação foram obtidos para as ligações O–H (0,03 Å), as menores variações foram obtidas para as ligações C–C (0,01 Å) e para as ligações C–O, os comprimentos médios não variam. E mesmo usando diferentes tipos de correção de van der Waals, também não se obteve grandes variações desses parâmetros.

Os ângulos de ligação obtidos para essas três estruturas de glicerol sem e com a

Tabela 6.1 – Principais parâmetros geométricos: comprimentos das ligação para as três estruturas do glicerol e seus valores médios.

Ligação	Comprimento/Å					
	1	2	3	1	2	3
	DFT			DFT+D2		
C1 - C2	1,52	1,51	1,52	1,52	1,52	1,52
C2 - C3	1,51	1,52	1,51	1,51	1,52	1,52
C1 - O1	1,44	1,42	1,50	1,44	1,44	1,45
C2 - O2	1,44	1,44	1,43	1,44	1,44	1,43
C3 - O3	1,43	1,41	1,45	1,43	1,43	1,45
C1 - H4	1,12	1,12	1,14	1,12	1,12	1,13
C1 - H5	1,12	1,12	1,13	1,13	1,12	1,13
C2 - H6	1,13	1,12	1,13	1,13	1,12	1,13
C3 - H7	1,13	1,12	1,13	1,13	1,12	1,13
C3 - H8	1,12	1,12	1,13	1,12	1,13	1,13
O1 - H1	1,01	1,01	1,02	1,01	1,02	1,02
O2 - H2	1,01	1,02	1,01	1,01	1,01	1,01
O3 - H3	1,01	1,02	1,01	1,01	1,01	1,01

Tabela 6.2 – Valores médios das ligações em angstrom, obtidos com o funcional PBE-GGA da DFT, mas pseudopotenciais diferentes.

Ligação	Valores médios dos comprimento de ligação/Å					
	neste trabalho		Ref. [58]		Diferença	
	DFT	DFT+D2	DFT	DFT+D3	DFT	DFT+D2-DFT+D3
C - C	1,52	1,52	1,53	1,53	0,01	0,01
C - O	1,44	1,44	1,44	1,44	-	-
C - H	1,13	1,13	1,11	1,10	0,02	0,03
O - H	1,01	1,01	0,98	0,98	0,03	0,03

correção de van der Waals estão apresentados na Tabela 6.3, e com base nesses dados, foram obtidas as variações para os diferentes tipos de ângulos em cada estrutura, as quais estão apresentadas na Tabela 6.4. E como observado, neste trabalho, em um isômero, os ângulos que mais sofreram variações foram, principalmente, os ângulos contendo o átomo de oxigênio, sem ou com a correção de van der Waals.

Assim, esses parâmetros geométricos (comprimentos e ângulos de ligação), obtidos neste trabalho, não estão muito diferentes de valores encontrados na literatura, tornando-se satisfatórios para usá-los na representação das coordenadas das três estruturas do glicerol. Além disso, o uso da correção de van der Waals, não produziu

grandes alterações nos valores desses parâmetros para as três estruturas.

Tabela 6.3 – Ângulos das ligação para as três estruturas do glicerol.

Ângulo de ligação	Valores dos ângulos (°)					
	1	2	3	1	2	3
	DFT			DFT+D2		
C1 - C2 - C3	112,9	112,4	114,2	112,5	112,3	113,5
O1 - C1 - C2	105,2	112,9	113,3	105,1	112,9	113,1
O1 - C1 - H4	111,2	105,2	112,2	111,4	105,3	112,0
O1 - C1 - H5	111,3	109,9	106,9	111,3	109,8	106,6
O2 - C2 - C1	111,1	109,4	110,7	111,1	109,3	109,3
O2 - C2 - C3	104,7	110,2	101,5	104,7	110,3	105,2
O2 - C2 - H6	109,3	107,7	111,0	109,4	107,8	111,2
O3 - C3 - C2	110,6	109,0	108,4	110,7	109,0	108,6
O3 - C3 - H7	111,1	105,4	111,8	111,1	105,5	110,8
O3 - C3 - H8	106,6	111,5	112,0	106,8	111,3	111,0
H1 - O1 - C1	111,8	107,0	104,8	111,7	106,6	105,0
H2 - O2 - C2	106,7	105,0	110,1	106,8	104,9	108,7
H3 - O3 - C3	105,6	107,5	108,0	105,6	107,1	108,5
H4 - C1 - C2	110,3	110,2	108,7	109,8	110,0	109,1
H4 - C1 - H5	109,5	108,7	106,6	109,3	109,2	107,4
H5 - C1 - C2	109,8	109,7	108,8	109,8	109,4	108,4
H6 - C2 - C1	108,7	108,2	109,1	108,7	108,1	108,7
H6 - C2 - C3	110,2	108,8	110,1	110,2	108,8	108,9
H7 - C3 - C2	109,0	111,7	109,3	108,8	111,6	109,6
H7 - C3 - H8	108,6	107,9	107,8	108,8	108,4	108,5
H8 - C3 - C2	110,9	111,2	107,5	110,6	110,9	108,3

Tabela 6.4 – Mudança nos ângulos das ligação para as três estruturas do glicerol.

Ângulo de ligação	Valores dos ângulos (°)					
	1	2	3	1	2	3
	DFT			DFT+D2		
C - C - C	-	-	-	-	-	-
O - C - C	6,4	6,0	3,9	3,8	11,8	7,9
H - C - C	2,2	1,9	3,6	3,5	2,7	1,4
H - O - C	6,2	6,1	2,5	2,2	5,3	3,5
H - C - H	0,9	0,5	0,8	0,8	1,2	1,1
H - C - O	4,7	4,6	6,2	6,0	5,3	5,4

6.2.2 Estruturas das supercélulas de Pt(001) e Pt₃Sn₁(001)

As supercélulas 2x2 para as estruturas de Pt(001) e Pt₃Sn₁(001), obtidas após o relaxamento das mesmas, estão apresentadas na Figura 6.4. Nessas estruturas, a maior mudança envolve a distância entre as camadas, já entre os átomos da mesma camada, a distância não mudou e é de 2,77 Å (para a Pt) e 2,82 Å (para a Pt₃Sn₁). Isso, porque o tipo de relaxamento envolve a otimização geométrica das supercélulas sem fazer variações da célula unitária.

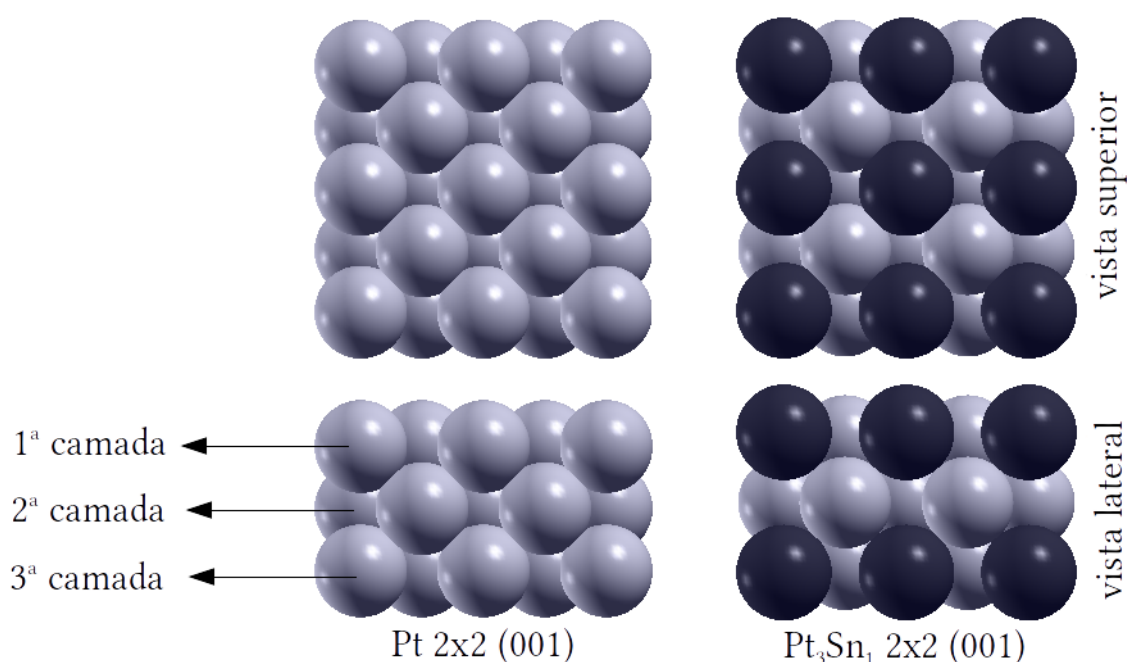


Figura 6.4 – Estruturas das supercélulas 2x2 de Pt de de Pt₃Sn₁ (001).

6.3 Energia de adsorção

Para as três estruturas do glicerol foram obtidas diferentes configurações de adsorção sobre as duas superfícies metálicas, a de Pt(001) e a de Pt₃Sn₁(001). Essas configurações, por sua vez, surgiram devido à investigação de diferentes formas de como a molécula interage com a superfície. A variação das formas de interação de uma dada estrutura de glicerol com as superfícies foi obtida rotacionando a molécula do álcool sobre as superfícies.

E como já citado, estudos indicam que o glicerol se liga à superfície metálica por meio de seus grupos de hidroxila terminais, sendo esta, uma tendência típica de álcoois. Assim, as rotações foram feitas de forma que a diferentes posições do átomo de oxigênio apontassem em direção à superfície metálica.

A Figura 6.5 apresenta as configurações do glicerol para as três estruturas do glicerol que foram estudadas neste trabalho sobre a superfície de Pt(001) com suas respectivas energia de adsorção sem a correção de van der Waals.

Já a Figura 6.6, apresenta as configurações do glicerol sobre a superfície de Pt₃Sn₁(001) também sem a correção de van der Waals e com suas respectivas energia de adsorção.

Tabela 6.5 – Energias relativas para as configurações do glicerol sobre Pt(001) e Pt₃Sn₁(001) sem correção de van der Waals.

	1 a	1 b	1 c	2 a	2 b	2 c	3 a	3 b	3 c	3 d
$E_{\text{glicerol}/\text{Pt}(001)}(\text{eV})$	0,72	0,60	0	0,03	0,42	0,50	0,59	0,59	1,36	0,80
$E_{\text{glicerol}/\text{Pt}_3\text{Sn}_1(001)}(\text{eV})$	1,14	0,33	0,33	0	0,74	0,20	1,08	0,62	1,29	1,23

As energias relativas de adsorção das configurações obtidas sem a correção de van der Waals, tanto para a Pt(001) quanto para a Pt₃Sn₁(001), foram tomadas com base na energia do sistema com a configuração de mais baixa energia. Esses dados estão organizados na Tabela 6.5, com isso, observa-se que a ordem de energia para as diferentes configurações sobre a Pt(001) é dada como $1c < 2a < 2b < 2c < 3b < 3a < 1b < 1a < 3d < 3c$. E sobre a Pt₃Sn₁(001), essa ordem é de $2a < 2c < 1b < 1c < 3b < 2b < 3a < 1a < 3d < 3c$. Também observa-se que as configurações 1c (para a Pt(001)) e 2a (para a Pt₃Sn₁(001)) são as que apresentaram mais baixa energia e a 3c a de alta energia, tanto para a Pt quanto para a Pt₃Sn₁(001). Na configuração de mais alta energia, apenas um grupo OH está apontado em direção às superfícies das supercélulas metálicas, e como o glicerol interage principalmente via o grupo OH, então, a quantidade de grupos OH que interagem com a superfície pode estar associada a magnitude da adsorção, visto que nas configurações 1c (para a Pt(001)) e 2a (para a Pt₃Sn₁(001)) os três grupos OH estão apontados em direção às superfícies.

Os dados referentes aos parâmetros geométricos para o glicerol sobre a superfície de

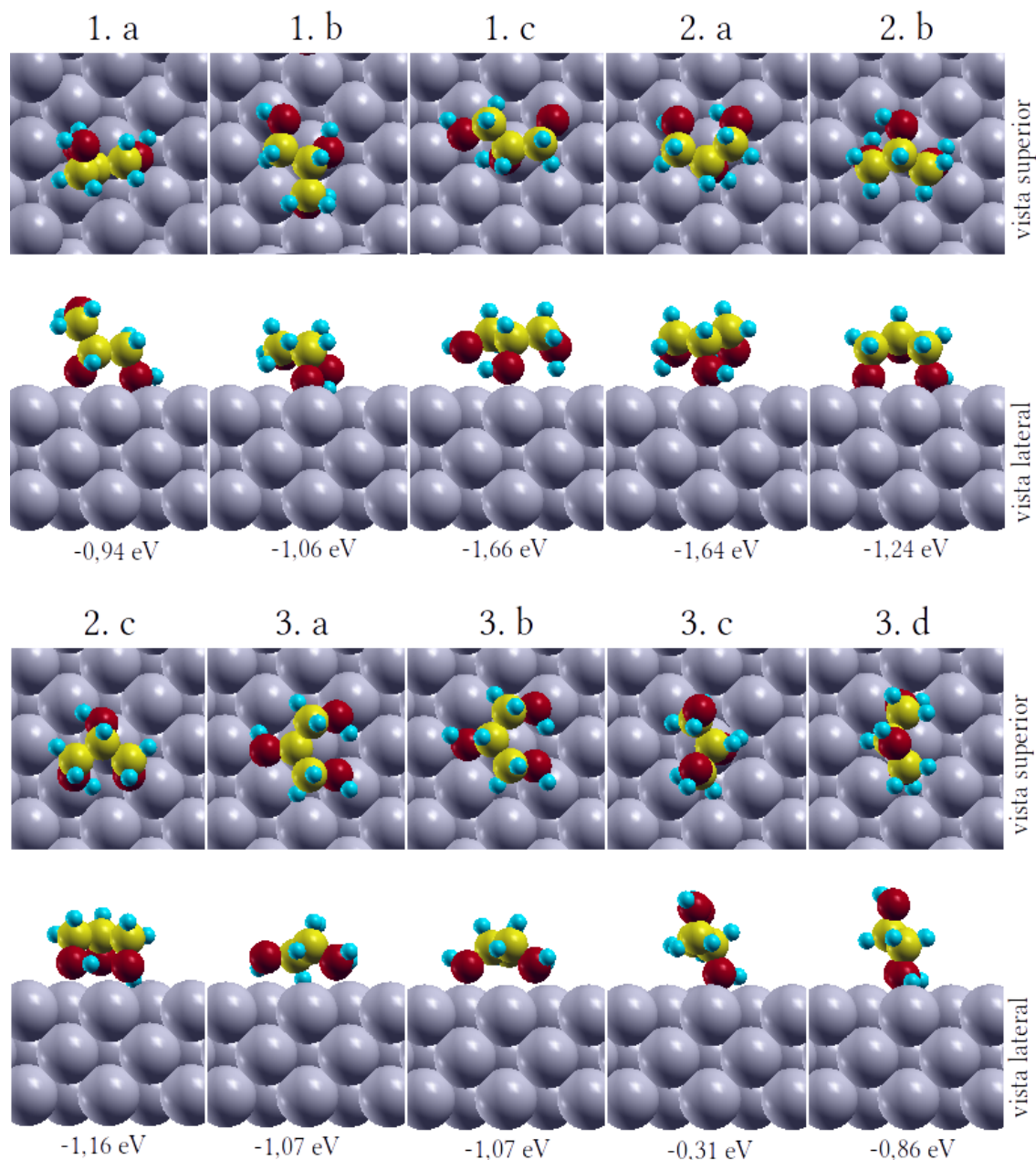


Figura 6.5 – Configurações obtidas para as estruturas 1, 2 e 3 do glicerol sobre de Pt(001) sem correção de van der Waals.

Pt(001) sem correção de van der Waals estão apresentados na Tabela 6.6. Essa Tabela contém as os comprimentos médios das ligações C–C, C–O, C–H e O–H e o ângulo C–C–C, além das menores distâncias entre um átomo de metal da superfície e os da molécula de glicerol. Os comprimentos das ligações não variaram muito e os ângulos C–C–C, sofreram uma diminuição nas configurações 1a e 2b e nas demais houve um aumento. As distâncias dos átomos da molécula de glicerol para a superfície de Pt,

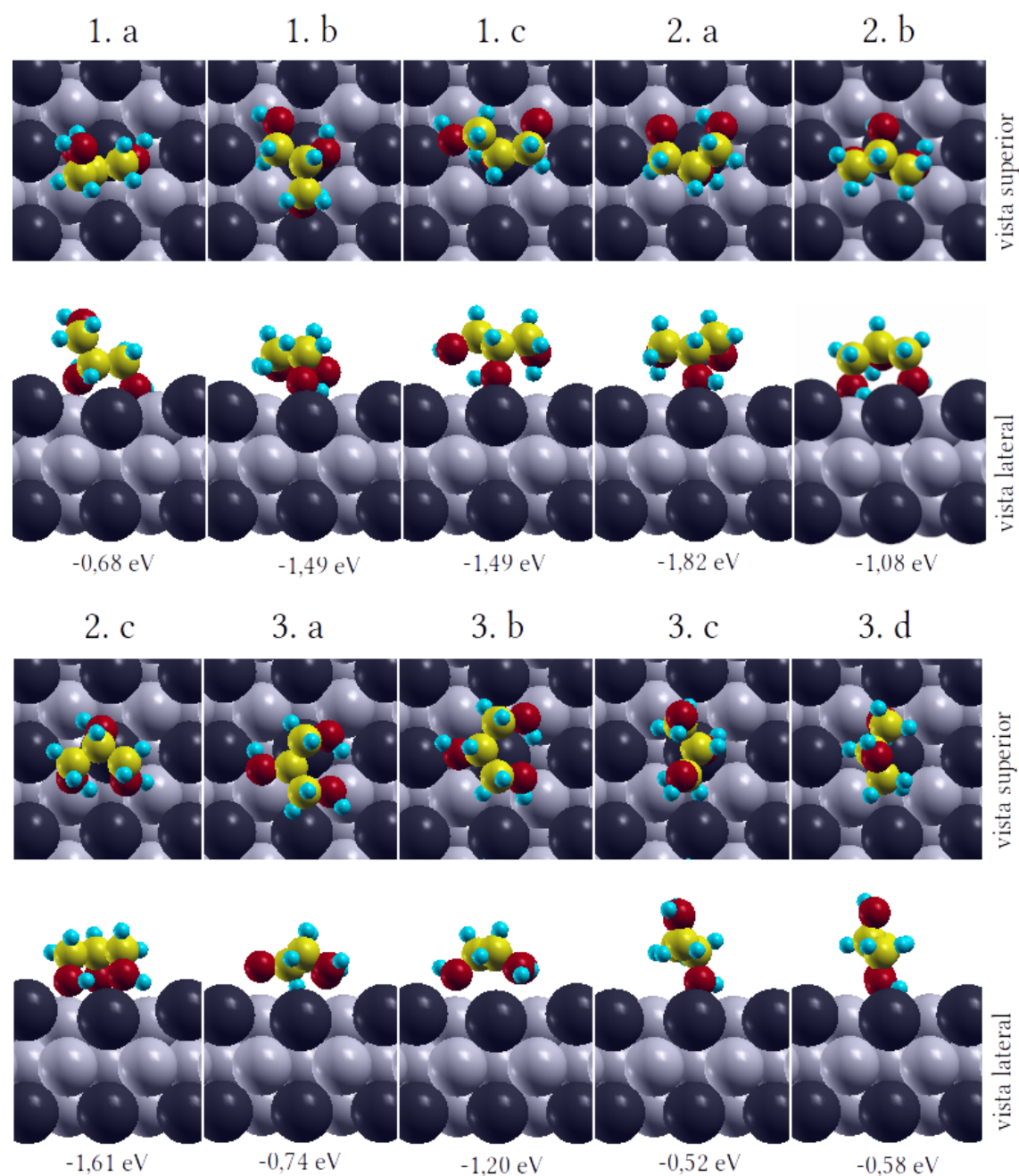


Figura 6.6 – Configurações obtidas para as estruturas 1, 2 e 3 do glicerol sobre de $\text{Pt}_3\text{Sn}_1(001)$ sem correção de van der Waals.

não são as distâncias verticais, pois esses átomos da molécula de glicerol não estão exatamente em cima dos átomos da superfície metálica e variam de 2,92 a 3,70 Å - para a distância entre um átomo de C e um de Pt ($d_{\text{Pt}-\text{C}}$); 2,14 a 2,78 Å - para a distância entre um átomo de O e um de Pt ($d_{\text{Pt}-\text{O}}$); e de 1,77 a 2,60 Å para a distância entre um átomo de H e um de Pt ($d_{\text{Pt}-\text{H}}$). O átomo que mais próximo aproxima-se da superfície de Pt(001) é o átomo de H, este fato, é apontado da literatura [58] devido

ao seu menor tamanho.

Tabela 6.6 – Dados do glicerol sobre a superfície de Pt(001) sem correção de van der Waals.

	Configurações									
	1a	1b	1c	2a	2b	2c	3a	3b	3c	3d
d_{C-C}	1,51	1,53	1,51	1,51	1,52	1,52	1,52	1,56	1,52	1,52
d_{C-O}	1,45	1,46	1,44	1,44	1,45	1,45	1,46	1,48	1,46	1,46
d_{C-H}	1,13	1,13	1,13	1,13	1,13	1,13	1,13	1,13	1,13	1,13
d_{O-H}	1,02	1,04	1,02	1,02	1,03	1,03	1,02	1,02	1,03	1,03
α_{CCC}	111,5	111,9	118,7	114,2	115,7	112,6	113,0	113,2	115,8	115,8
d_{Pt-C}	3,35	3,34	3,70	3,65	3,65	3,72	2,92	3,42	3,59	3,59
d_{Pt-O}	2,39	2,38	2,37	2,35	2,42	2,78	2,47	2,43	2,30	2,30
d_{Pt-H}	2,60	1,90	2,42	2,43	2,53	2,13	1,77*	2,71	2,22	2,22

E os dados referentes aos parâmetros geométricos para o glicerol sobre a superfície de $Pt_3Sn_1(001)$ sem correção de van der Waals estão apresentados na Tabela 6.7. As mudanças nas configurações do glicerol sobre a superfície de $Pt_3Sn_1(001)$ ocorreram tal como no caso da Pt(001), porém, as distâncias entre os átomos da molécula de glicerol com a superfície metálica estão um pouco maiores.

Tabela 6.7 – Dados do glicerol sobre a superfície de $Pt_3Sn_1(001)$ sem correção de van der Waals.

	Configurações									
	1a	1b	1c	2a	2b	2c	3a	3b	3c	3d
d_{C-C}	1,51	1,53	1,52	1,52	1,52	1,52	1,52	1,57	1,52	1,52
d_{C-O}	1,45	1,46	1,45	1,44	1,45	1,46	1,46	1,48	1,45	1,45
d_{C-H}	1,12	1,13	1,13	1,13	1,12	1,13	1,13	1,13	1,13	1,13
d_{O-H}	1,04	1,04	1,03	1,03	1,04	1,04	1,02	1,02	1,03	1,03
α_{CCC}	110,5	111,8	113,7	114,6	118,4	113,1	112,3	116,6	115,3	115,3
d_{Pt-C}	3,42	3,91	4,56	4,34	3,70	3,98	3,13	4,09	4,02	4,02
d_{Pt-O}	2,69	2,81	2,56	3,56	2,61	2,52	2,92	3,01	2,85	2,85
d_{Pt-H}	2,30	2,12	2,58	2,58	1,97	2,32	2,87*	2,66	2,34	2,34
d_{Sn-C}	3,31	3,58	3,89	3,89	3,92	3,64	3,22	3,56	3,94	3,94
d_{Sn-O}	2,35	2,69	2,41	2,41	2,69	2,63	2,98	3,12	2,58	2,58
d_{Sn-H}	2,65	2,79	2,58	2,58	2,58	2,99	2,20*	3,30	2,33	2,33

* refere-se à distância M-H(H-C), as demais são M-H(H-O).

A Figura 6.7 apresenta as configurações para as estruturas do glicerol sobre a superfície metálica de Pt(001), agora, incluindo a correção de van der Waals.

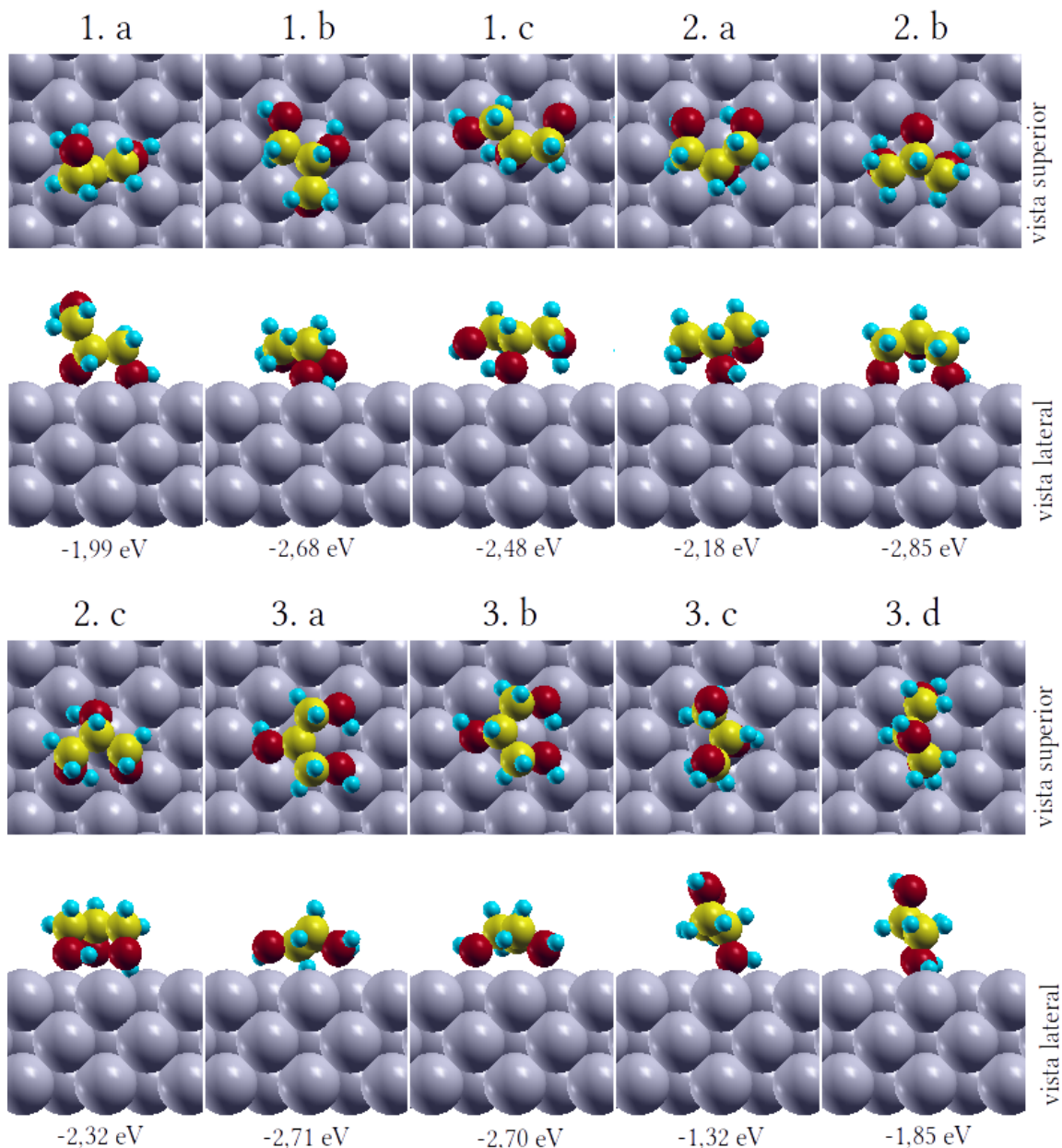


Figura 6.7 – Configurações obtidas para as estruturas 1, 2 e 3 do glicerol sobre de Pt(001) com correção de van der Waals.

Já a Figura 6.8 apresenta as configurações para as estruturas do glicerol sobre a superfície metálica de $Pt_3Sn_1(001)$, também, incluindo a correção de van de Waals.

As energias relativas de adsorção das configurações obtidas com a inclusão da correção de van der Waals, tanto para a Pt(001) quanto para a $Pt_3Sn_1(001)$, também foram tomadas com base na energia do sistema com a configuração de mais baixa energia e estão contidas na Tabela 6.8, na qual a ordem de energia para as diferentes configura-

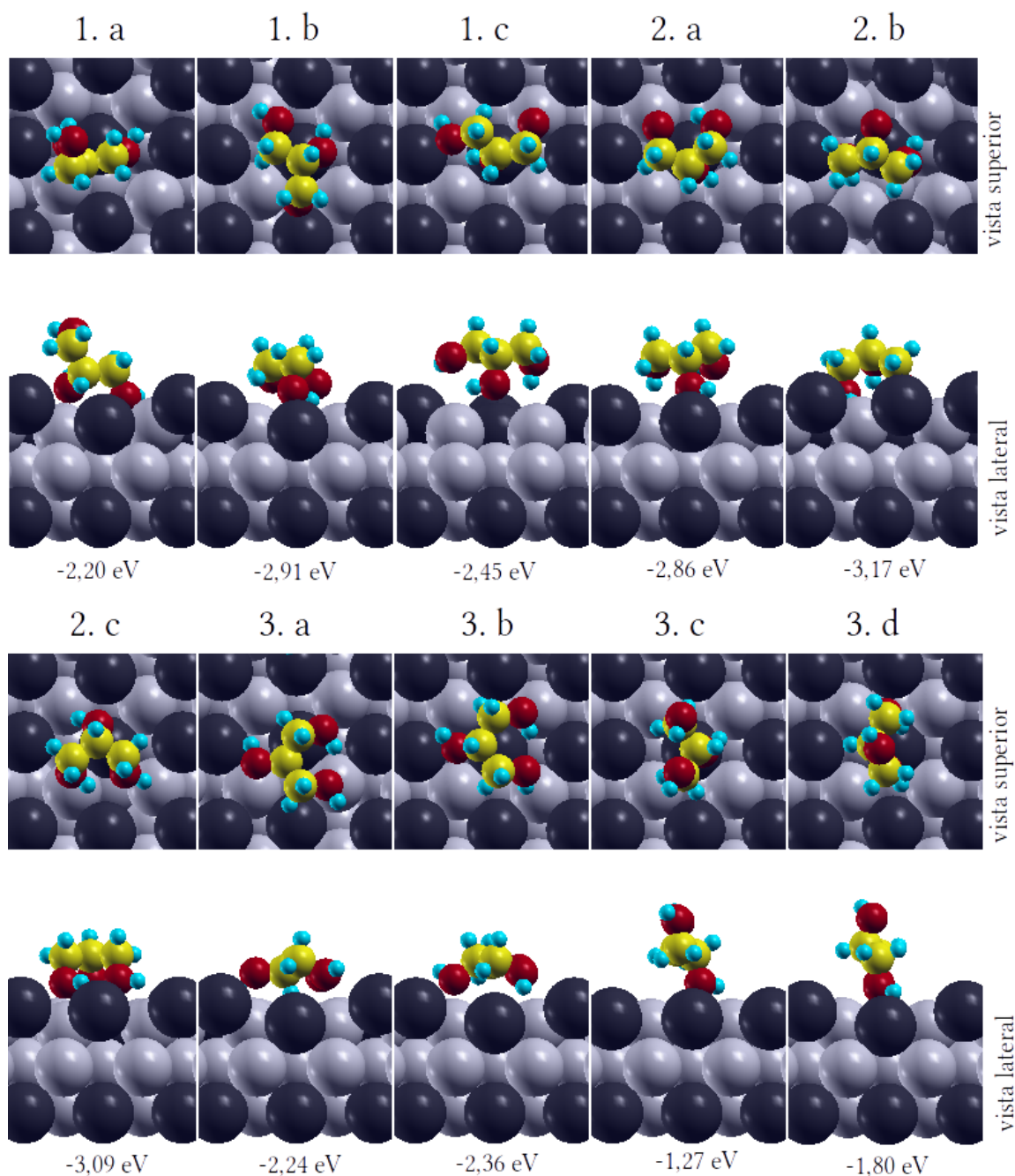


Figura 6.8 – Configurações obtidas para as estruturas 1, 2 e 3 do glicerol sobre de $\text{Pt}_3\text{Sn}_1(001)$ com correção de van der Waals.

ções sobre a $\text{Pt}(001)$ é dada como $1c < 2a < 2b < 2c < 3b < 3a < 1b < 1a < 3d < 3c$. E sobre a $\text{Pt}_3\text{Sn}_1(001)$, essa ordem é de $2b < 3a < 3b < 1b < 1c < 2c < 2a < 1a < 3d < 3c$.

A configuração 2b foi a configuração que apresentou a mais baixa energia em ambas as superfícies com a correção de van der Waals. E a 3c, com apenas um grupo OH apontado em direção à superfície, novamente apresentou a maior energia, indicando,

portanto, menor interação com o glicerol.

Tabela 6.8 – Energias relativas para as configurações do glicerol sobre Pt e PtSn com correção de van der Waals.

	1 a	1 b	1 c	2 a	2 b	2 c	3 a	3 b	3 c	3 d
$E_{\text{glicerol}/\text{Pt}(001)}$ (eV)	0,86	0,17	0,37	0,67	0	0,53	0,14	0,15	1,53	1,00
$E_{\text{glicerol}/\text{Pt}_3\text{Sn}_1(001)}$ (eV)	0,97	0,26	0,72	0,31	0	0,08	0,93	0,81	1,90	1,37

As mudanças nas estruturas do glicerol sobre a superfície de Pt(001) com a correção de van der Waals são apresentadas na Tabela 6.9 e comparando esses dados com aqueles da Tabela 6.6, não se grandes alterações ao adicionar a correção de van der Waals.

Tabela 6.9 – Dados do glicerol sobre a superfície de Pt(001) com correção de van der Waals.

	Configurações									
	1a	1b	1c	2a	2b	2c	3a	3b	3c	3d
d_{C-C}	1,51	1,53	1,51	1,51	1,52	1,52	1,51	1,55	1,51	1,52
d_{C-O}	1,45	1,45	1,44	1,44	1,44	1,45	1,44	1,46	1,45	1,46
d_{C-H}	1,13	1,13	1,13	1,13	1,12	1,13	1,14	1,13	1,13	1,13
d_{O-H}	1,02	1,04	1,03	1,03	1,03	1,03	1,02	1,02	1,00	1,03
α_{CCC}	112,6	109,3	121,0	116,5	114,5	113,3	116,3	117,6	113,3	116,3
d_{Pt-C}	3,24	3,31	3,60	3,50	3,56	3,66	2,86	3,43	3,46	3,48
d_{Pt-O}	2,33	2,47	2,24	2,24	2,35	2,73	2,51	2,46	2,17	2,23
d_{Pt-H}	2,60	1,90	2,42	2,43	2,53	2,09	1,74*	2,76	2,62	2,38

Da mesma maneira, os dados na Tabela 6.10, que contém os comprimentos médios das ligações, o ângulo C–C–C e as distância entre átomos da molécula do álcool e átomos da superfície de Pt₃Sn₁(001) com a correção de van der Waals, são parecidos com os obtidos sem a correção (Tabela 6.7).

A adição da molécula de glicerol sobre as superfícies de Pt(001) e Pt₃Sn₁(001), estabelece um certo dipolo [75]. Esse dipolo pode influenciar as energias de adsorção, necessitando, então, de uma correção de dipolo para a obtenção correta dos valores de energia, no entanto, neste trabalho, não foi possível fazer essa correção não foi realizada e isso deve refletir nos valores de energia de adsorção obtidos. Isso pode ser visto, comparando os dados de energia de adsorção do glicerol sobre a Pt001, neste

Tabela 6.10 – Dados do glicerol sobre a superfície de $\text{Pt}_3\text{Sn}_1(001)$ com correção de van der Waals.

	Configurações									
	1a	1b	1c	2a	2b	2c	3a	3b	3c	3d
d_{C-C}	1,51	1,52	1,51	1,52	1,53	1,51	1,52	1,58	1,50	1,52
d_{C-O}	1,45	1,45	1,44	1,44	1,44	1,44	1,47	1,48	1,43	1,46
d_{C-H}	1,12	1,13	1,13	1,13	1,13	1,13	1,12	1,13	1,13	1,13
d_{O-H}	1,02	1,04	1,02	1,03	1,04	1,03	1,02	1,03	1,02	1,03
α_{CCC}	110,7	111,3	114,2	115,1	120,6	115,6	111,8	119,7	114,2	116,8
d_{Pt-C}	3,42	3,87	4,56	4,37	3,99	3,99	3,13	3,83	4,22	4,00
d_{Pt-O}	3,09	2,89	3,62	3,55	3,25	2,56	2,92	3,05	3,43	2,85
d_{Pt-H}	2,41	2,16	2,65	2,52	2,05	2,44	2,87*	2,19	2,64	2,54
d_{Sn-C}	3,32	3,53	3,90	3,72	3,73	3,65	3,22	3,46	3,68	3,91
d_{Sn-O}	2,31	2,64	2,45	2,40	2,56	2,71	2,98	3,24	2,35	2,55
d_{Sn-H}	2,69	2,81	2,59	2,73	2,74	3,03	2,20*	3,08	2,57	2,36

* refere-se à distância M-H(H-C), as demais são M-H(H-O).

trabalho, com dados obtidos na literatura para a Pt100 [58] que é um plano equivalente, onde a menor energia de adsorção do glicerol foi de -0,54 eV, enquanto, neste trabalho foi de -1,66 eV, além disso, a precisão das máquinas também certamente influenciou nos resultados.

6.4 Densidade de estados e de carga

As densidades de estados projetadas das três estruturas para a molécula de glicerol com relação às contribuições por átomos são apresentadas nas Figuras 6.9 - 6.11. E as Figuras 6.12 - 6.14 apresentam os gráficos das densidades de estados projetadas, em termos das contribuições por estados (ou orbitais), as quais apresenta as mesmas regiões características para os distintos estados eletrônicos, assim como nos gráficos das contribuições por átomos.

A sobreposição dos diferentes estados eletrônicos da molécula de glicerol indicam a interação entre os átomos e as intensidades dos picos indicam a magnitude das densidades eletrônicas dos estados. As interações na molécula de glicerol sozinha se dão devido às ligações químicas entre os átomos que envolvem os elétrons de valência. Então, como a configuração eletrônica dos átomos envolvidos é $[\text{He}] 2s^2 2p^2$ para o átomo

de C, $[\text{He}] 2s^2 2p^4$ para o átomo de O e $1s^1$ para o átomo de H, espera-se que cada átomo participe das ligações com os seus orbitais da camada de valência, onde os átomos de C ontribuem com os os estados s e p, assim como os átomos de O, e os átomos de H apenas com os estados s.

Assim, de acordo com os gráficos dessas figuras (6.9 - 6.14), pode ser observado que na região entre -25 e -27 eV corresponde à interação dos estados s e p dos átomos de C, O e H com maior contribuição dos estados s dos átomos de O. Entre -20 e -14 eV, há uma interação com grande contribuição dos átomos de C por meio dos estados s. Já na região entre -14 e -6 eV, há interação com contribuição dos estados p dos átomos de C e de O e dos estados s dos átomos de H, sendo dominante e entre -4 e -2 eV há uma interação com contribuição dos estados p dos átomos de O e C através e dos estados s dos átomos de H, estes últimos com maior densidade.

O uso da correção de van der Waals quase não afetou nas densidades de estados projetadas para as estruturas do glicerol.

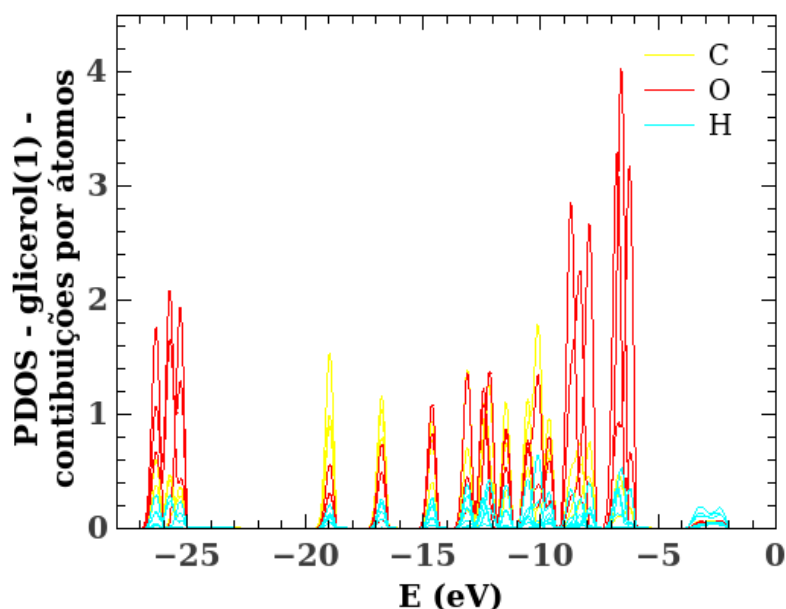


Figura 6.9 – Densidades de estados projetadas (PDOS) em termos das contribuições por átomos para a estrutura 1 do glicerol: as linhas amarelas correspondem às densidade dos átomos de C, as vermelhas às dos átomos de O e as azuis às dos de H, as regiões de densidades sobrepostas dos átomos indicam a interação entre eles e a altura dos picos, a intensidade.

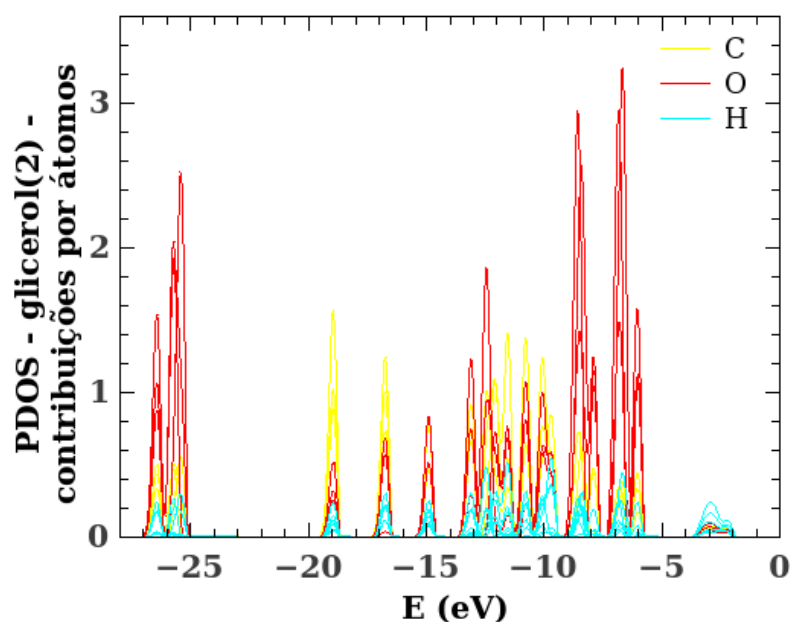


Figura 6.10 – Densidades de estados projetadas (PDOS) em termos das contribuições por átomos para a estrutura 2 do glicerol: as linhas amarelas correspondem às densidade dos átomos de C, as vermelhas às dos átomos de O e as azuis às dos de H, as regiões de densidades sobrepostas dos átomos indicam a interação entre eles e a altura dos picos, a intensidade.

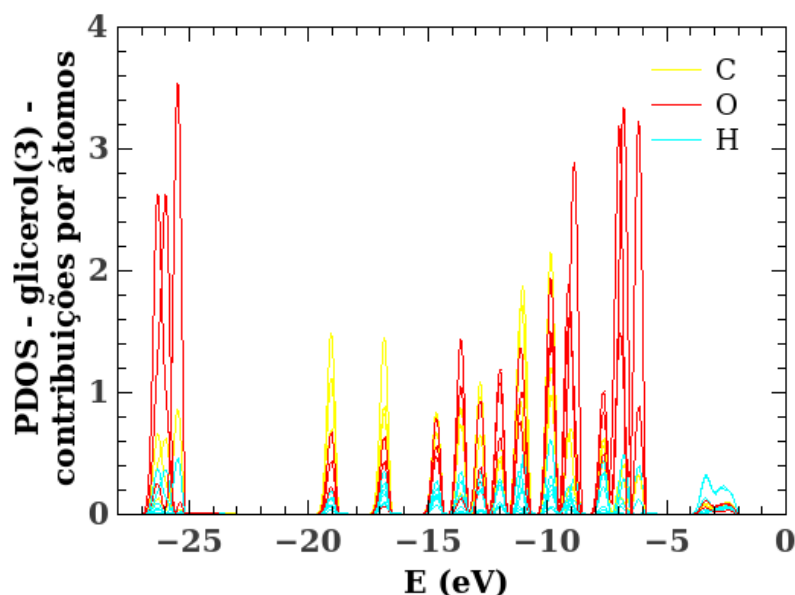


Figura 6.11 – Densidades de estados projetadas (PDOS) em termos das contribuições por átomos para a estrutura 3 do glicerol: as linhas amarelas correspondem às densidade dos átomos de C, as vermelhas às dos átomos de O e as azuis às dos de H, as regiões de densidades sobrepostas dos átomos indicam a interação entre eles e a altura dos picos, a intensidade.

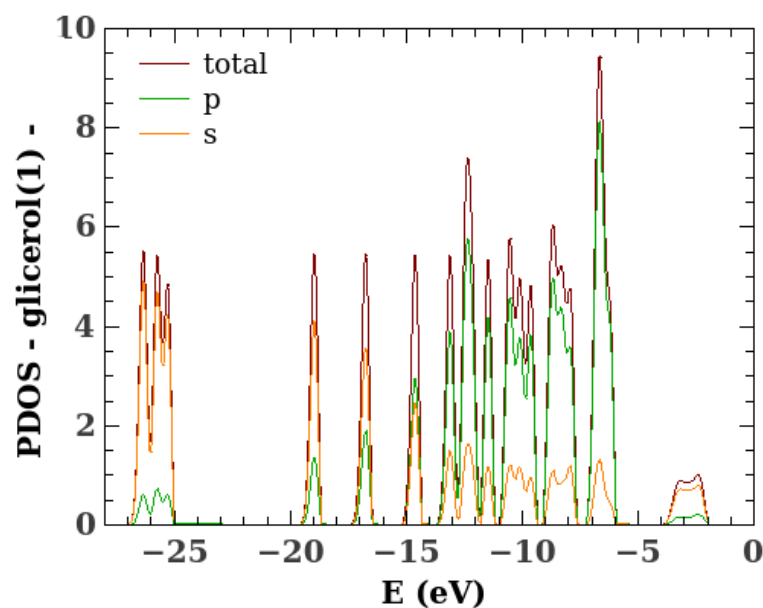


Figura 6.12 – Densidades de estados projetadas (PDOS) em termos das contribuições por estados para a estrutura 1 do glicerol: as linhas de cor laranja correspondem às densidades dos estados s, as verdes às dos estados p e as marrons à densidade total dos estados.

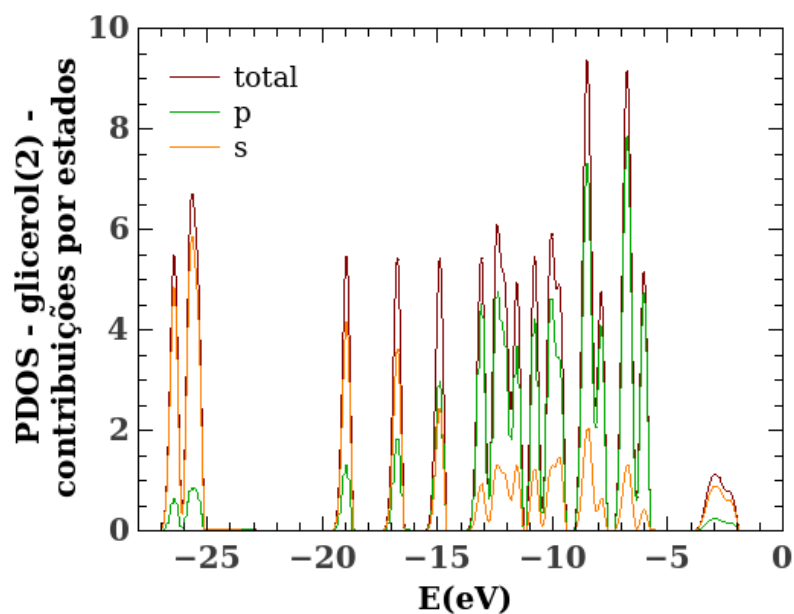


Figura 6.13 – Densidades de estados projetadas (PDOS) em termos das contribuições por estados para a estrutura 2 do glicerol: as linhas de cor laranja correspondem às densidades dos estados s, as verdes às dos estados p e as marrons à densidade total dos estados.

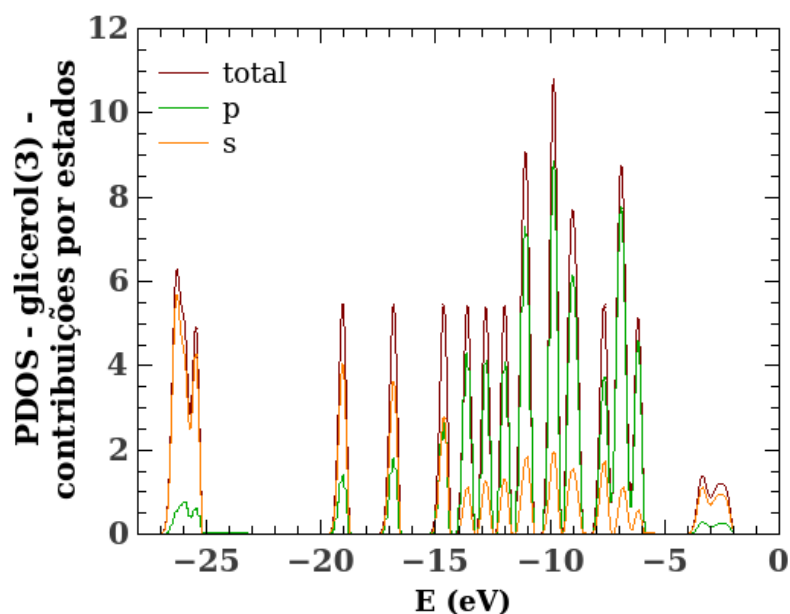


Figura 6.14 – Densidades de estados projetadas (PDOS) em termos das contribuições por estados para a estrutura 3 do glicerol: as linhas de cor laranja correspondem às densidades dos estados s, as verdes às dos estados p e as marrons à densidade total dos estados.

As densidades de estados projetadas por átomos para a supercélula de Pt(001) limpa (sem a adição do glicerol) são dadas no gráfico da Figura 6.15. Já contribuição por estados é dada na Figura 6.16. Como pode ser visto, os átomos da primeira e terceira camada supercélula de Pt(001) apresentam PDOS iguais, isso porque essas camadas estão interagindo da mesma forma com os átomos da camada do meio devido ao corte da supercélula.

No entanto, quando a molécula de álcool é adicionada na superfície, as linhas que descrevem as densidade de estados da primeira camada ficam levemente deslocadas das linhas que descrevem as densidade de estados da terceira camada, indicando agora, que a densidade da primeira camada também está sendo afetada pela molécula, como pode ser observado nas Figuras 6.17 e 6.18, as quais mostram os dados de PDOS sobre a Pt(001) das configurações 1c (sem a correção de van der Waals) e 2b (com a correção de van der Waals) que apresentaram mais baixa energia.

Os valores de PDOS, nessas figuras, indicam, principalmente, que a molécula de glicerol interage com os átomos de Pt por meio dos átomos de oxigênio, e essa interação

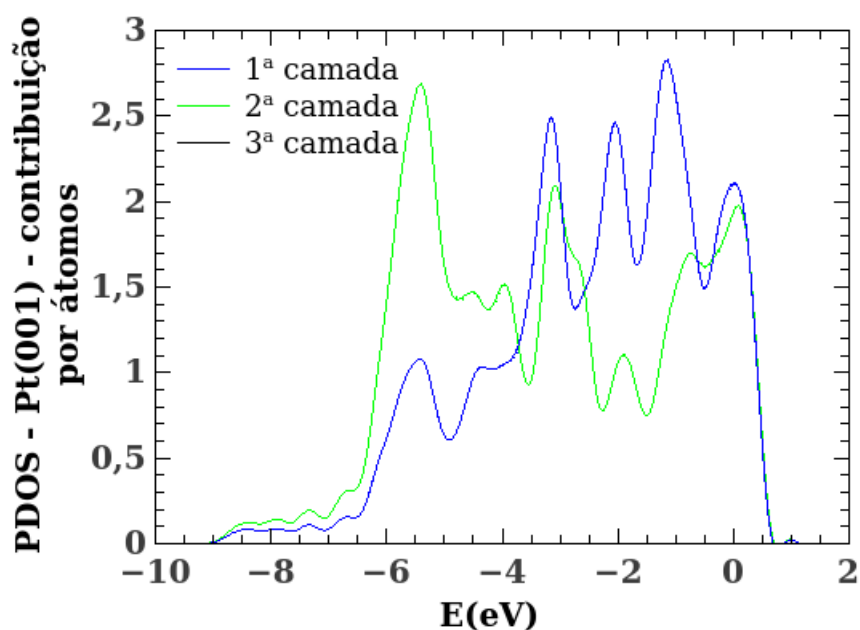


Figura 6.15 – Densidades de estados projetadas (PDOS) por estados para a supercélula de Pt(001): a linha azul corresponde aos átomos da primeira camada, a linha verde corresponde aos átomos da segunda camada e a linha preta que coincide com a azul corresponde aos átomos da terceira camada.

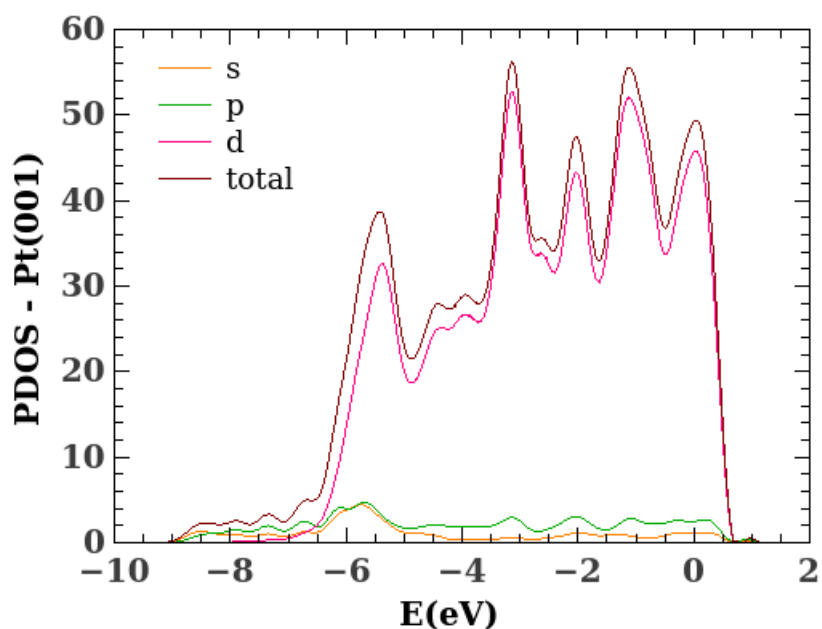


Figura 6.16 – Contribuição das densidades de estados projetadas (PDOS) por estados para a supercélula de Pt(001). As regiões onde ocorre sobreposição dos estados indicam que há interações entre os estados e as maiores intensidades dos picos correspondem às maiores contribuições.

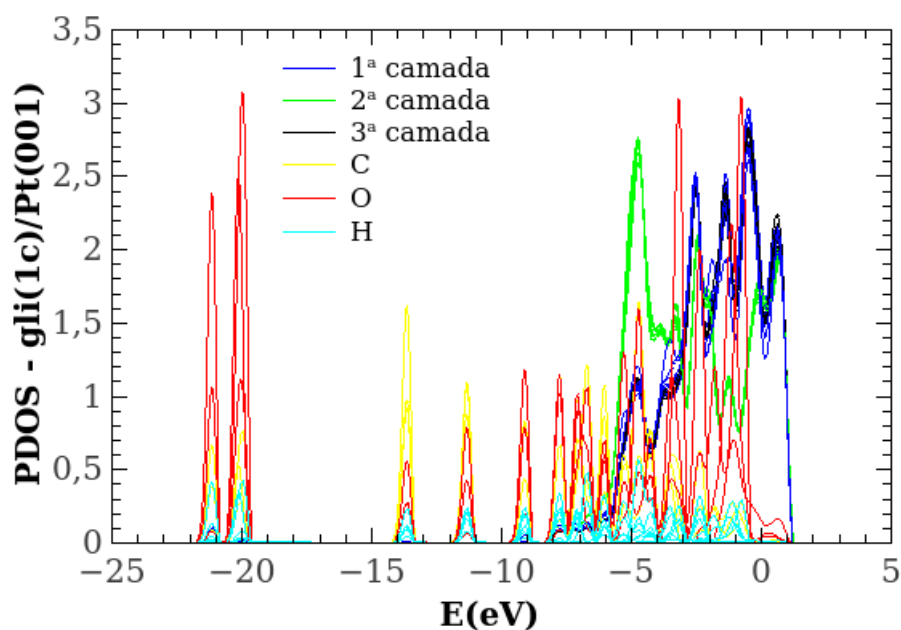


Figura 6.17 – Dados das densidades de estados projetadas (PDOS) da configuração 1c sobre Pt(001) sem correção de van der Waals.

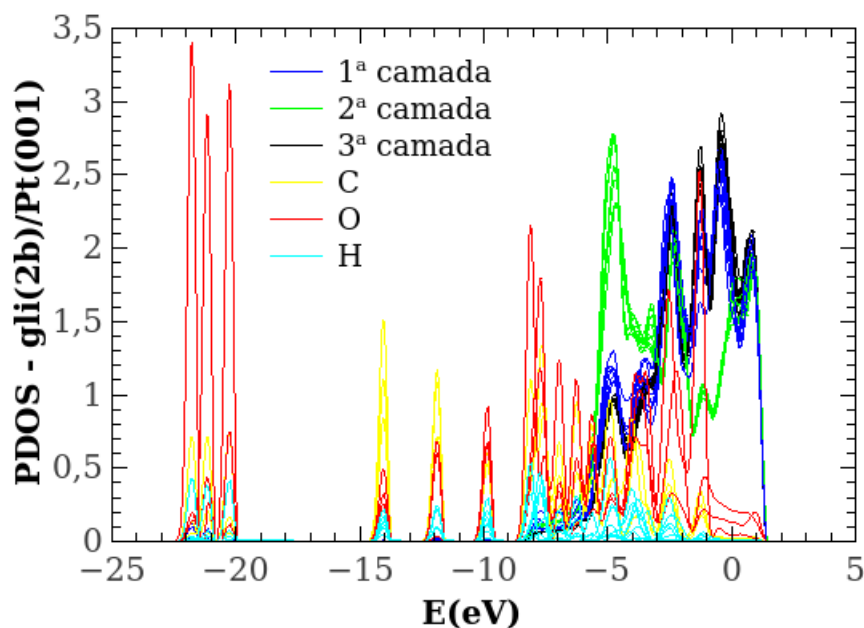


Figura 6.18 – Dados das densidades de estados projetadas (PDOS) da configuração 1c sobre Pt(001) sem correção de van der Waals.

ocorre envolvendo grande contribuição dos átomos de Pt por meio dos seus estados d com os estados p dos átomos de oxigênio da molécula. Além disso, picos referentes aos estados de mais baixa energia (orbitais s dos átomos C, H e O) sofreram um

deslocamento de cerca de 3 eV, os estados entre -10 e 0 eV interagem com a superfície da Pt(001) com a maior contribuição sendo decorrente dos átomos de O (devido aos orbitais p) como encontrado em estudo da adsorção do glicerol sobre superfícies de Pt [58].

As densidades de cargas para esses sistemas podem confirmar essas observações sobre a interação do glicerol com a superfície. Assim, a Figura 6.19 mostra as densidade de cargas obtidas para a configuração 1c que apresentou os dados de PDOS na Figura 6.17 e contém vários cortes do plano de densidade de carga que é paralelo à superfície de Pt contendo a molécula de glicerol: indo de **A** a **F**, o corte no plano sai de próximo aos átomos da superfície de Pt e vai aproximando-se dos átomos do glicerol, dessa forma, a densidade de carga dos átomos de Pt vai diminuindo a medida que se vai de **A** a **F** e a densidade de carga do glicerol vai aumentando a medida que o plano se aproxima dos átomos da molécula. Com essas densidades de cargas para esta configuração é possível observar que apesar de ter os três grupos OH apontados em direção à superfície de Pt, é o oxigênio do grupo CH₂OH central que mais aproxima-se da superfície (**F**), ou seja, nessa configuração, a interação da superfície de Pt com o glicerol é dada principalmente por este átomo oxigênio.

A Figura 6.20 contém as densidades de cargas para a configuração 2b sobre Pt(001), cujos os valores de PDOS são dados na Figura 6.18 e, novamente, os cortes no plano paralelo à superfície que mostram as densidades de cargas evidenciam como está ocorrendo a interação da configuração 2b do glicerol com a Pt, no entanto, neste caso, a interação da superfície com o glicerol se dá via os dois grupos CH₂OH terminais.

As densidades de estados projetadas para a superfície de Pt₃Sn₁(001) são dadas nas Figuras 6.21 (contribuição por átomos) e 6.22 (contribuição por estados). Assim, como para a superfície de Pt(001), essas densidades mostram que a maior contribuição vem dos átomos de Pt e de Sn devido aos estados d, contudo, nesta estrutura metálica, há uma região característica dos estados d do Sn, entre -21 e -20 eV, que possui mais baixa energia que a região entre -9 e -3 eV, referente aos demais estados.

As Figuras 6.23 e 6.24 apresentam os gráficos de PDOS das configurações 2a e

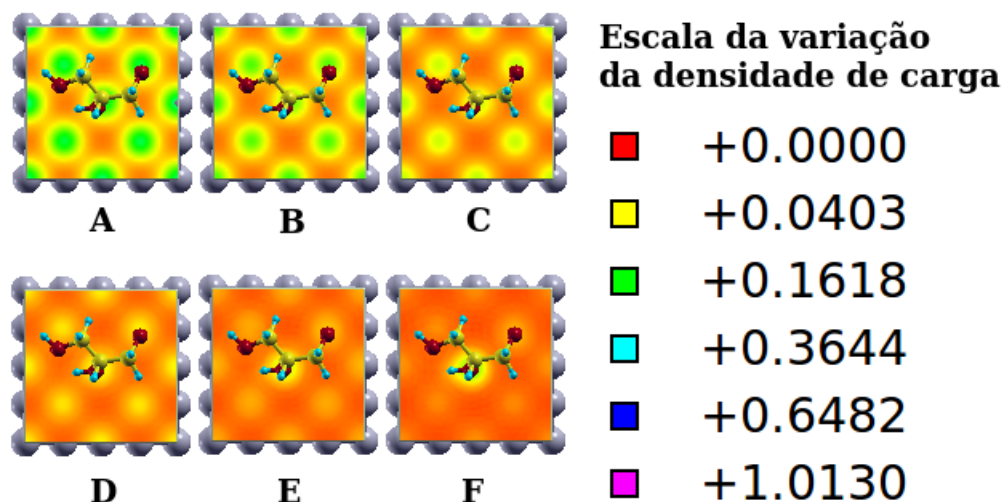


Figura 6.19 – Dados das densidades de carga da configuração 1c sobre Pt(001) sem correção de van der Waals.

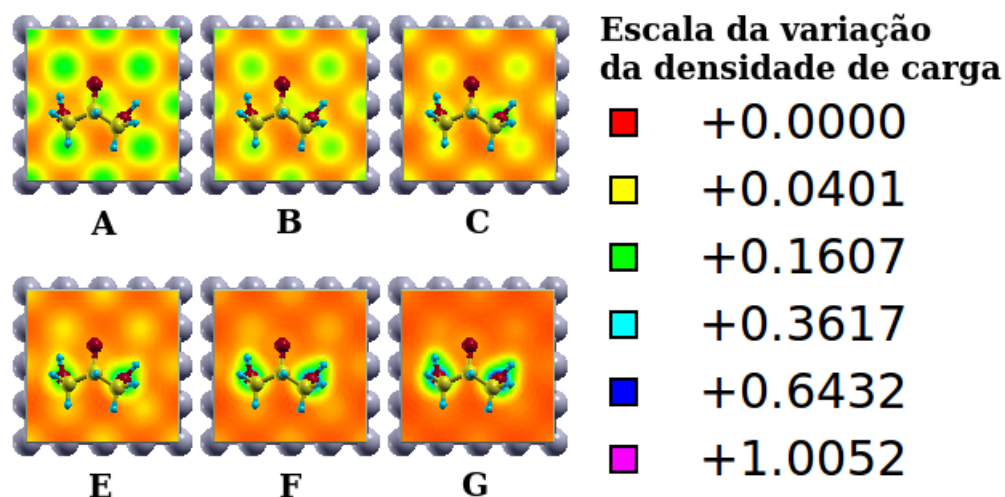


Figura 6.20 – Dados das densidades de carga da configuração 2b sobre Pt(001) sem correção de van der Waals.

2b sem e com a correção de van der Waals, respectivamente, sobre a superfície de $\text{Pt}_3\text{Sn}_1(001)$. A principal diferença observada nas densidades de estados projetadas para as duas superfícies é a região de interação do álcool, enquanto na superfície só de Pt, essa região restringe apenas em cerca de -10 a 0 eV, na superfície de PtSn, a interação também se dá na região próxima a -21 eV.

As densidades de cargas para essas configurações sobre a $\text{Pt}_3\text{Sn}_1(001)$, mostradas nas Figuras 6.25 (para a 2a) e 6.26 (para a 2b), apresentam um comportamento similar ao obtido com as configurações 1c e 2b sobre a Pt(001). Na primeira, o oxigênio do

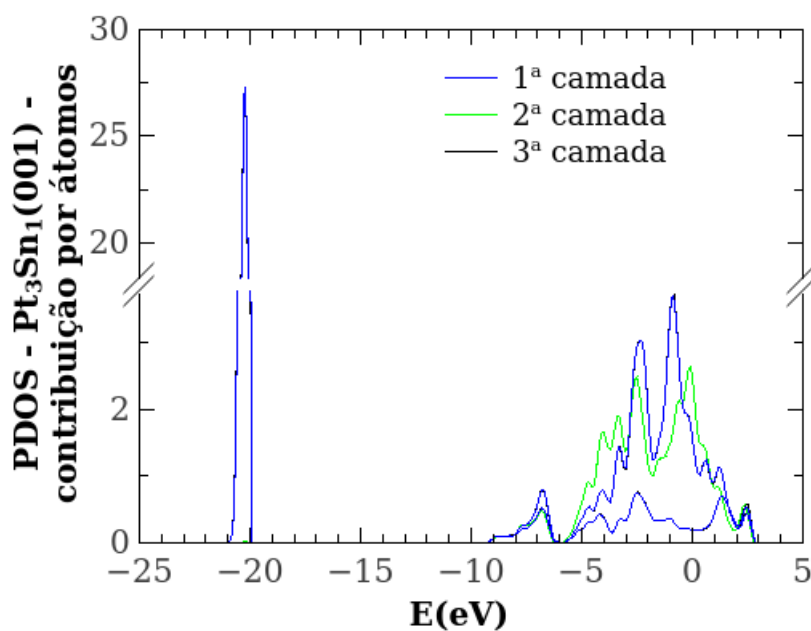


Figura 6.21 – Densidades de estados projetadas (PDOS) por átomos para a supercélula de $\text{Pt}_3\text{Sn}_1(001)$: a linha azul corresponde às densidades dos átomos da primeira camada, a linha verde corresponde às densidades dos átomos da segunda e a linha preta que coincide com a azul corresponde às densidade dos átomos da terceira.

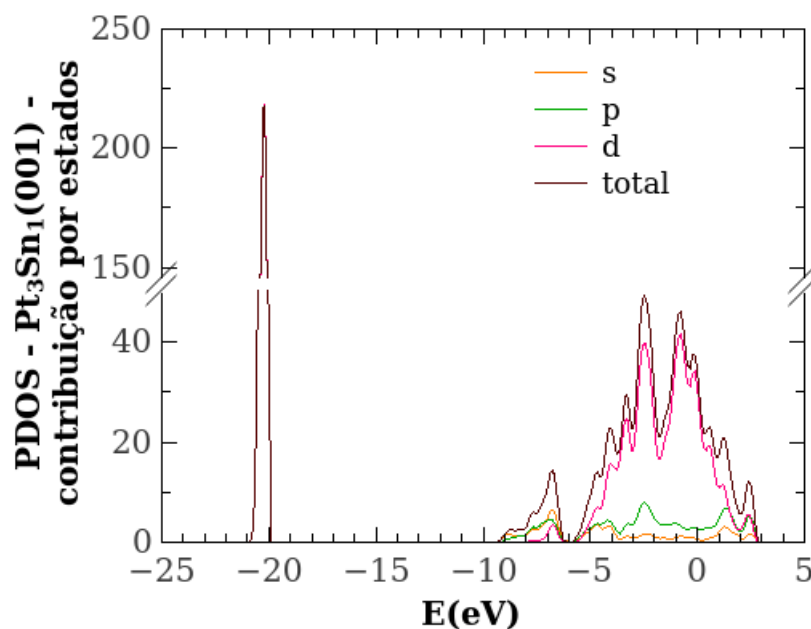


Figura 6.22 – Contribuição das densidades de estados projetadas (PDOS) por estados para a supercélula de $\text{Pt}_3\text{Sn}_1(001)$. As regiões onde ocorre sobreposição dos estados indicam que há interações entre os estados e as maiores intensidades dos picos correspondem às maiores contribuições.

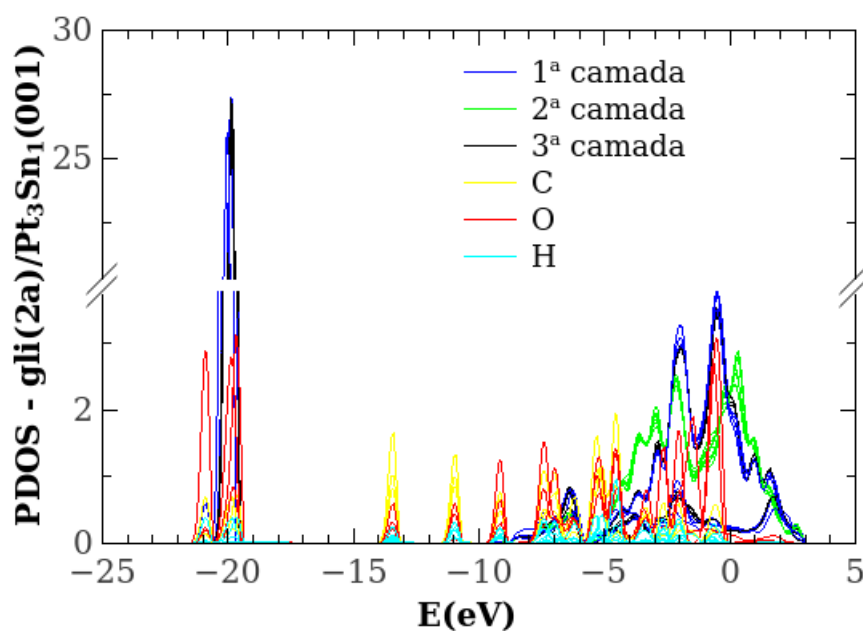


Figura 6.23 – Dados das densidades de estados projetadas (PDOS) da configuração 2a sobre $\text{Pt}_3\text{Sn}_1(001)$ sem correção de van der Waals.

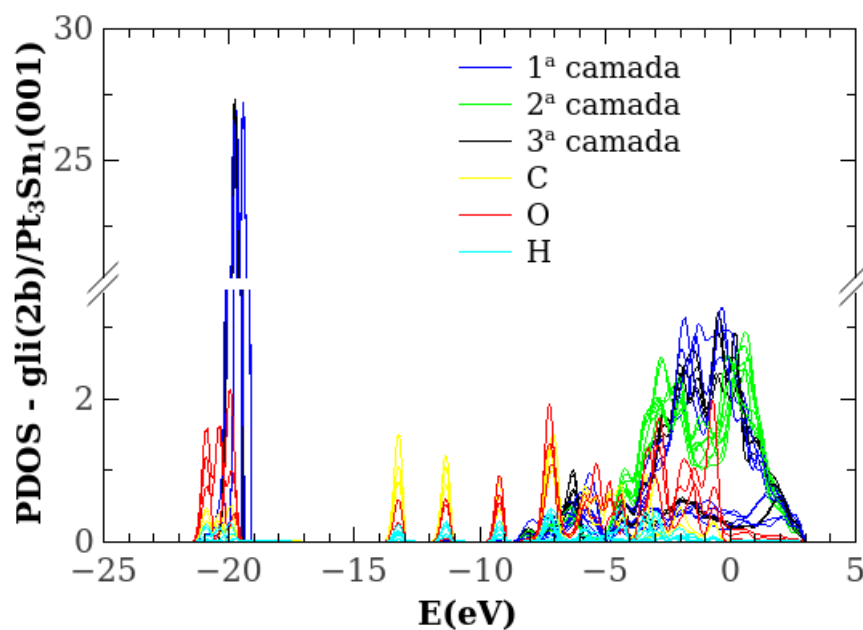


Figura 6.24 – Dados das densidades de estados projetadas (PDOS) da configuração 2b sobre $\text{Pt}_3\text{Sn}_1(001)$ sem correção de van der Waals.

grupo central CH_2OH é quem mais está próximo da superfície e na segunda, os dois átomos de oxigênio dos grupos terminais CH_2OH .

Assim, o uso da correção de van der Waals faz com que a configuração do glicerol

de mais baixa energia seja uma configuração na qual há dois átomos de oxigênio dos grupos CH_2OH terminais que mais se aproximam da superfície tanto para a $\text{Pt}(001)$ quanto para a $\text{Pt}_3\text{Sn}_1(001)$ como pode ser visto nos mapas da variação da densidades de cargas, onde as regiões em torno dos átomos de oxigênio vão ficar com mais densidade de carga a medida que se vai de **A** a **F**.

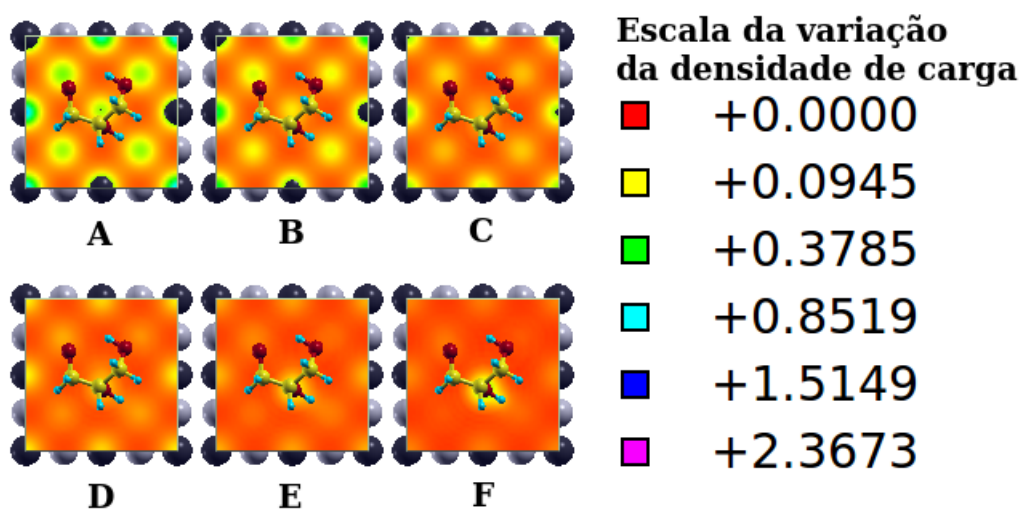


Figura 6.25 – Dados das densidades de carga da configuração 2a sobre $\text{Pt}(001)$ sem correção de van der Waals.

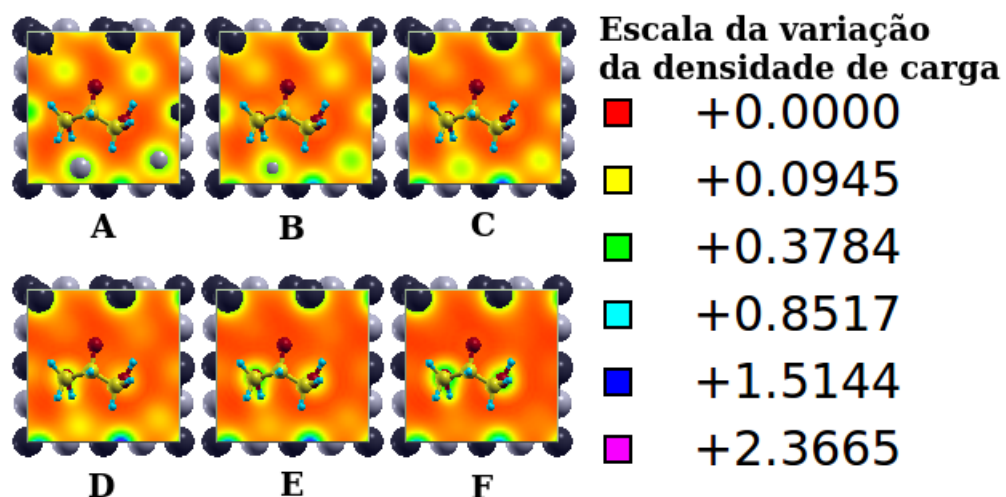


Figura 6.26 – Dados das densidades de carga da configuração 2b sobre $\text{Pt}(001)$ sem correção de van der Waals.

7 Conclusão

As energias de adsorção obtidas com configurações do glicerol sobre as superfícies 001 de Pt e Pt₃Sn₁ possuem um erro devido a falta da correção de dipolo, dipolo este surge após a adição do glicerol sobre as superfícies das supercélulas. Mesmo assim, é possível observar que a configuração 3c, a de maior energia, é aquela na qual o glicerol interage mais fracamente com a superfície, pois há apenas um grupo OH interagindo com a superfície do metal, onde este grupo está ligado ao átomo central de C. Já as configurações de mais baixa, 1c(sem correção de van der Waals) e 2b(com correção de van der Waals) têm três e dois grupos OH apontados em direção a superfície.

A correção de van der Waals diminuiu a distância entre as estruturas do glicerol e as superfícies metálicas na maioria das configurações como era esperado, mas em algumas configurações as distâncias permaneceram as mesmas ou até aumentaram. As energias de adsorção também aumentaram para todas as configurações sobre Pt(001) e Pt₃Sn₁(001). Além disso, os ângulos de C–C–C para algumas configurações sofreram grandes mudanças.

O uso das densidades de estado e carga através dos PDOS e isosuperfícies ajudam a visualizar como ocorre a interação entre o glicerol e a superfície da supercélula para a Pt(001) e Pt₃Sn₁(001).

Por fim, este trabalho sobre a adsorção de molécula sobre superfície de metais de transição é o pioneiro aqui neste programa de pós-graduação da química, portanto, há muito o que aprender, contudo, esse tipo de abordagem vem se tornando muito útil

Referências Bibliográficas

- [1] Stambouli, A. B. *Fuel cells: The expectations for an environmental-friendly and sustainable source of energy*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 15, 4507–4520, 2011.
- [2] Mathieu-Potvin, F.; Gosselin, L. *Optimal topology and distribution of catalyst in PEMFC*. International Journal of Hydrogen Energy, 39, 7382–7401, 2014.
- [3] Vladimir S. Bagotsky, *Fuel Cells: Problems and Solutions*. Wiley, 2nd ed., 2012.
- [4] Leoneti, A. B.; Aragão-Leoneti, V.; Oliveira, S. V. W. B. *Glycerol as a by-product of biodiesel production in Brazil: Alternatives for the use of unrefined glycerol*. Renewable Energy, 45, 138–145, 2012.
- [5] Braunchweig, B.; Hibbitts, D.; Neurock, M.; Wieckowski, A. *Electrocatalysis: A direct alcohol fuel cell and surface science perspective*. Catalysis Today, 202, 197–209, 2013.
- [6] Panwar, N. L.; Kaushik, S. C.; Kothari, S. *Role of renewable energy sources in environmental protection: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 15, 1513–1524, 2011.
- [7] Mekhilef, S.; Saidur, R.; Safari, A. *Comparative study of different fuel cell technologies*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 16, 981–989, 2012.
- [8] Wang, Y. K.; S. Chen, Mishler, J.; Cho, S. C.; Adroher, X. C. *A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research*. Applied Energy, 88, 981–1007, 2011.

- [9] Trincado, M.; Banerjee, D.; Grützmacher, H. *Molecular catalysts for hydrogen production from alcohols*. Energy Environ. Sci., 7, 2464–2503, 2014.
- [10] Soloveichik, G. L. *Liquid fuel cells*. Beilstein J. Nanotechnol., 5, 1399–1418, 2014.
- [11] Li, X.; Faghri, A. *Review and advances of direct methanol fuel cells (DMFCs) part I: Design, fabrication, and testing with high concentration methanol solutions*. Journal of Power Sources, 226, 223–240, 2013.
- [12] Bahrami, H.; Faghri, A. *Review and advances of direct methanol fuel cells: Part II: Modeling and numerical simulation*. Journal of Power Sources, 230, 303–320, 2013.
- [13] Badwal, S.P.S.; Giddey, S.; Kulkarni, A.; Goel, J.; Basu, S. *Direct ethanol fuel cells for transport and stationary applications – A comprehensive review*. Applied Energy, 145, 80–103, 2015.
- [14] Anis, A.; Al-Zahrani, S. M.; Abd El Aleem, F. A. *Optimization of Direct 2-propanol Fuel Cell Performance Using Statistical Design of Experiments Approach*. Int. J. Electrochem. Sci., 7, 6221–6233, 2012.
- [15] Puthiyapura, V. K.; Brett, D. J. L. Russell, A. E.; Lin, W. F.; Hardacre, C. *Development of a PtSn bimetallic catalyst for direct fuel cells using bio-butanol fuel*. Chem. Commun., 51, 13412–13415, 2015.
- [16] Serov, A.; Kwak, C. *Recent achievements in direct ethylene glycol fuel cells (DEGFC)*. Applied Catalysis B: Environmental, 97, 1–12, 2010.
- [17] Zhang, Z.; Xin, L.; Li, W. *Supported gold nanoparticles as anode catalyst for anion-exchange membrane-direct glycerol fuel cell (AEM-DGFC)*. International Journal of Hydrogen Energy, 37, 9393–9401, 2012.
- [18] Pupo, M. M. S.; López-Suárez, F. E.; Bueno-López, A.; Meneses, C. T. Eguiluz, K. I. B.; Salazar-Banda, G. R. *Sn@Pt and Rh@Pt core-shell nanoparticles synthesis for glycerol oxidation*. J. Appl. Electrochem., 2014.

- [19] Kim, J. H.; Choi, S. M.; Nam, S. H.; Seo, M. H.; Choi, S. H.; Kim, W. B. *Influence of Sn content on PtSn/C catalysts for electrooxidation of C1–C3 alcohols: Synthesis, characterization, and electrocatalytic activity*. Applied Catalysis B: Environmental, 82, 89–102, 2008.
- [20] Liang, Z.; Zhao, T. S. *Catalysts for Alcohol-Fuelled Direct Oxidation Fuel Cells*. RSC Publishing, p.1-70, 2012.
- [21] Sheikh, A. M.; Abd-Alftah, K.; Malfatti, C. F. *On reviewing the catalyst materials for direct alcohol fuel cells (DAFCs)*. Journal of Multidisciplinary Engineering Science and Technology, 3(1), 1–10, 2014.
- [22] Rao, L.; Jiang, Y.; Zhang, B. Cai, Y.; Sun, S. *High activity of cubic PtRh alloys supported on graphene towards ethanol electrooxidation*. Phys. Chem. Chem. Phys., 16, 13662, 2014.
- [23] Badwal, S. P. S.; Giddey, S.; Kulkarni, A.; Goel, J.; Basu, S. *Direct ethanol fuel cells for transport and stationary applications – A comprehensive review*. Applied Energy, 145, 80–103, 2015.
- [24] Katryniok, B.; Kimura, H.; Skrzyńska, E.; Girardon, J.; Fongarland, P.; Capron, M.; Ducoulombier, R. Mimura, N.; Paul, S. Dumeignil, F. *Selective catalytic oxidation of glycerol: perspectives for high value chemicals*. Green Chem., 13, 1960–1979, 2011.
- [25] Mota, C. J. A.; Silva, C. X. A.; Gonçalves, V. L. C. *Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel*. Quim. Nova, Vol. 32, No. 3, 639–648, 2009.
- [26] García, J. I.; García-Marín, H.; Pires, E. *Glycerol based solvents: synthesis, properties and applications*. Green Chem., 16, 1007–1033, 2014.

- [27] Okoye, P. U.; Hameed, B. H. *Review on recent progress in catalytic carboxylation and acetylation of glycerol as a byproduct of biodiesel production*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 53, 558–574, 2016.
- [28] Gholami, Z.; Abdullah, A. Z.; Lee, K. *Dealing with the surplus of glycerol production from biodiesel industry through catalytic upgrading to polyglycerols and other value-added products*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 39, 327–341, 2014.
- [29] Beatriz, A.; Araújo, Y. J. K.; Lima, D, P. *Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas*. Química Nova. Vol. 34, No. 2, 306-319, 2011.
- [30] Martins, C. A.; Giz, M. J.; Camara, G. A. *Generation of carbon dioxide from glycerol: Evidences of massive production on polycrystalline platinum*. Electrochimica Acta, 56, 4549–4553, 2011.
- [31] Pablo S. Fernández, Cauê A. Martins, Maria E. Martins, Giuseppe A. Camara. *Electrooxidation of glycerol on platinum nanoparticles: Deciphering how the position of each carbon affects the oxidation pathways*. Electrochimica Acta, 112, 686–691, 2013.
- [32] Fernández, P. S.; Martins, M. E. Martins, C. A.; Camara, G. A. *The electro-oxidation of isotopically labeled glycerol on platinum: New information on C–C bond cleavage and CO₂ production*. Electrochemistry Communications, 15, 14–17, 2012.
- [33] Fernández, P. S.; Martins, M. E.; Camara, G. A. *New insights about the electro-oxidation of glycerol on platinum nanoparticles supported on multi-walled carbon nanotubes*. Electrochimica Acta, 66, 180–187, 2012.
- [34] Gomes, J. F.; Tremiliosi-Filho, Germano. *Spectroscopic Studies of the Glycerol Electro-Oxidation on Polycrystalline Au and Pt Surfaces in Acidic and Alkaline Media*. Electrocatal., 2, 96–105, 2011.

- [35] Kwon, Y.; Koper, M. T. M. *Combining Voltammetry with HPLC: Application to Electro-Oxidation of Glycerol*. Anal. Chem., 82, 5420–5424, 2010.
- [36] Frota Jr., E.; Purgatto, A.; Linares, J.J. *Pt/C, Au/C and Pd/C catalysts for alkaline-based direct glycerol fuel cells*. Chemical Engineering Transactions, 41, 253-258, 2014.
- [37] Xie, S.; Chen, S.; Liu, Z.; Xu, C. *Comparison of Alcohol Electrooxidation on Pt and Pd Electrodes in Alkaline Medium*. Int. J. Electrochem. Sci., 6, 882–888, 2011.
- [38] Simões, M.; Baranton, S.; Coutanceau, C. *Electro-oxidation of glycerol at Pd based nano-catalysts for an application in alkaline fuel cells for chemicals and energy cogeneration*. Applied Catalysis B: Environmental, 93, 354–362, 2010.
- [39] Jin, C.; Zhang, J.; Dong, R.; Huo, Q. *Glycerol Oxidation on Pd Electrodes Modified with Pt*. Int. J. Electrochem. Sci., 9, 5743–5750, 2014.
- [40] Mougnot, M.; Caillard, A.; Simoes, M.; Baranton, S.; Coutanceau, C.; Brault, P. *PdAu/C catalysts prepared by plasma sputtering for the electro-oxidation of glycerol*. Applied Catalysis B: Environmental, 107, 372–379, 2011.
- [41] Rodriguez, A. A.; Williams, C. T.; Monnier, J. R. *Selective liquid-phase oxidation of glycerol over Au–Pd/C bimetallic catalysts prepared by electroless deposition*. Applied Catalysis A: General, 475, 161–168, 2014.
- [42] Falase, A.; Garcia, K.; Lau, C.; Atanassov, P. *Electrochemical and in situ IR characterization of PtRu catalysts for complete oxidation of ethylene glycol and glycerol*. Electrochemistry Communications, 13, 1488–1491, 2011.
- [43] Dou, J.; Zhang, B.; Liu, H.; Hong, J.; Yin, S.; Huang, Y.; Xu, R. *Carbon supported Pt 9 Sn 1 nanoparticles as an efficient nanocatalyst for glycerol oxidation*. Applied Catalysis B: Environmental, 180, 78–85, 2016.

- [44] Hu, W.; Knight, D.; Lowry, B.; Varma, A. *Selective Oxidation of Glycerol to Dihydroxyacetone over Pt-Bi/C Catalyst: Optimization of Catalyst and Reaction Conditions*. Ind. Eng. Chem. Res., 49, 10876–10882, 2010.
- [45] Falase, A.; Main, M.; Garcia, K.; Serov, A.; Lau, C.; Atanasov, P. *Electro-oxidation of ethylene glycol and glycerol by platinum-based binary and ternary nano-structured catalysts*. Electrochimica Acta, 66, 295–301, 2012.
- [46] Artem, L. M.; Santos, D. M.; Andrade, A. R.; Kokoh, K. B.; Ribeiro, J. *Development of Ternary and Quaternary Catalysts for the Electrooxidation of Glycerol*. The Scientific World Journal, p.6, 2012.
- [47] Gomes, J. F.; Garcia, A. C.; Gasparotto, L. H. S.; Souza, N. E.; Ferreira, E. B.; Pires, C.; Tremiliosi-Filh, .G. *Influence of silver on the glycerol electro-oxidation over AuAg/C catalysts in alkaline medium: a cyclic voltammetry and in situ FTIR spectroscopy study*. Electrochimica Acta, 144, 361–368, 2014.
- [48] Padayachee, D.; Golovko, V.; Marshall, A. T. *The effect of MnO₂ loading on the glycerol electrooxidation activity of Au/MnO₂/C catalysts*. Electrochimica Acta, 98, 208–217, 2013.
- [49] Palma, L. M.; Almeida, T. S.; Oliveira, V. L.; Tremiliosi-Filho, G.; Gonzalez, E. R.; Andrade, A. R.; Servat, K.; Morais, C.; Napporn T. W.; Kokoh, K. B. *Identification of chemicals resulted in selective glycerol conversion as sustainable fuel on Pd-based anode nanocatalysts*. RSC Adv., 4, 64476–64483, 2014.
- [50] Hirasawa, S.; Watanabe, H.; Kizuka, T.; Nakagawa, Y.; Tomishige, K. *Performance, structure and mechanism of Pd–Ag alloy catalyst for selective oxidation of glycerol to dihydroxyacetone*. Journal of Catalysis, 300, 205–216, 2013.
- [51] V.L. Oliveira, C. Morais, K. Servat, T.W. Napporn, G. Tremiliosi-Filho, Kokoh, K.B. *Glycerol oxidation on nickel based nanocatalysts in alkaline medium – Iden-*

- tification of the reaction products*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 703, 56–62, 2013.
- [52] Oliveira, V.L.; Morais, C.; Servat, K.; Napporn, T.W.; Tremiliosi-Filho, G.; Kokoh, K.B. *Studies of the reaction products resulted from glycerol electrooxidation on Ni-based materials in alkaline medium*. Electrochimica Acta, 117, 255–262, 2014.
- [53] Padayachee, D.; Golovko, V.; Ingham, B.; Marshall, A. T. *Influence of particle size on the electrocatalytic oxidation of glycerol over carbon-supported gold nanoparticles*. Electrochimica Acta, 120, 398–407, 2014.
- [54] Nørskov, J. K.; Abild-Pedersen, F.; Studt, F.; Bligaard, T. *Density functional theory in surface chemistry and catalysis*. PNAS, v.108, n.3, 937–943, 2011.
- [55] Nørskov, J. K.; Bligaard, T.; Rossmeisl, J.; Christensen, C. H. *Towards the computational design of solid catalysts*. Nature Chemistry, v.1, 37–46, 2011.
- [56] Liu, B.; Greeley, J. *A density functional theory analysis of trends in glycerol decomposition on close-packed transition metal surfaces*. Phys. Chem. Chem. Phys., 15, 6475, 2013.
- [57] 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*. J. Phys. Chem. C, 115, 19702–19709, 2011.
- [58] Tereshchuk, P.; Chaves, A. S.; Silva, J. L. F. *Glycerol Adsorption on Platinum Surfaces: A Density Functional Theory Investigation with van der Waals Corrections*. J. Phys. Chem. C., 118, 15251–15259, 2014.
- [59] Levine, I. N. *Quantum chemistry*. Prentice Hall, 5th ed., New Jersey, 2000.
- [60] Morgon, N. H., Coutinho, K. *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. Livaria da Física, 1a ed., São Paulo, 2007.

- [61] Parr, R. G.; Yang, W. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford, New York, 1989.
- [62] Hohenberg, P.; Kohn, W. *Inhomogeneous Electron Gas*. Physical Review, B864–B871, 1964.
- [63] Kohn, W.; Sham, L. J. *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. Physical Review, 140, A1134–A1138, 1965.
- [64] John P. Perdew, Kieron Burke, Matthias Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. Physical Review Letters, 77, 18, 3865–3868, 1996.
- [65] Rappe, A. M.; Rabe, K. M.; Kaxiras, E. Joannopoulos, J. D. Phys. Rev. B, 41, 1227, 1990.
- [66] Kokalj, A. *Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale*. Comp. Mater. Sci., 28, 155-168, 2003.
- [67] Giannozzi, P.; Baroni, S.; Bonini, N.; Calandra, M.; Car, R.; Cavazzoni, C.; Ceresoli, D.; Chiarotti, G.L.; Cococcioni, M.; Dabo, I.; Dal Corso, A.; Gironcoli, S.; Fabris, S.; Fratesi, G.; Gebauer, R.; Gerstmann, U.; Gougoussis, C.; Kokalj, A.; Lazzeri, M.; Martin-Samos, L.; Marzari, N.; Mauri, F.; Mazzarello, R.; Paolini, S.; Pasquarello, A.; Paulatto, L.; Sbraccia, C.; Scandolo, S.; Sclauzero, G.; Seitsonen, A.P.; Smogunov, A.; Umari, P.; Wentzcovitch, R.M. *QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials*. J. Phys.: Condens. Matter, 21, 395502, 2009.
- [68] Disponível em: www.quantum-espresso.org/. Acessado em: 22/07/2015.
- [69] Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S. Krieg, Helge. *A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu*. Journal of Chemical Physics, 132, 154104, 2010.
- [70] Programa disponível em: <http://www.xcrysden.org/>. Acessado em: 22/07/2015.

- [71] Callam, C. S.; Singer, S. J.; Lowary, T. L.; Hadad, C. M. *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*. J. Am. Chem. Soc., 123, 11743–11754, 2001.
- [72] Zhang, Z.; Xin, L.; Qi, J.; Chadderdon, D. J.; Li, W. *Supported Pt, Pd and Au nanoparticle anode catalysts for anion-exchange membrane fuel cells with glycerol and crude glycerol fuels*. Applied Catalysis B: Environmental, 136–137, 29–39, 2013.
- [73] Owen, E.A.; Yates, E.L. Precision measurements of crystal parameters. Philosophical Magazine, 15, 472–488, 1933.
- [74] Charlton, J. S.; Cordey-Hayes, M.; Harris, I.R. *A study of the ^{119}Sn Moesbauer isomer shifts in some platinum-tin and gold-tin alloys*. Journal of the Less-Common Metals, 20, 105–112, 1970.
- [75] Bengtsson, L. *Dipole correction for surface supercell calculations*. Physical Review B, 59, 19, 1999.
- [76] PHILLIP, J. C.; KLEINMAN, L. *New Method for Calculating Wave Functions in Crystals and Molecules*. PHYSICAL REVIEW, 116, 287–294, 1959.

Apêndice A Input

A.1 Descrições de input

A.1.1 input de um cálculo de relaxamento

```
\&control  
calculation='relax' (define o tipo de cálculo, nesse caso, o relaxamento)  
prefix='Pt_gli', (prefixo usado no início do nome dos arquivos auxiliares)  
pseudo_dir = ' /pseudo/', (local do diretório onde estão os pseudopotenciais)  
tstress=.true.,  
tprnfor = .true.,  
wf_collect = .true.  
/  
\&SYSTEM  
ibrav = 12, rede de Bravais  
celldm(1)=14.8272 (dimensão a da caixa que contém o sistema, em Bohr)  
celldm(2)=1 b/a  
celldm(3)=3.0 c/a  
celldm(4) = 0.0  
nat = 38 (número de átomos)  
ntyp = 4 (número dos diferentes tipos de átomos)  
smearing = 'marzari-vanderbilt' occupations = 'smearing', degauss = 0.02 ()  
ecutwfc = 25 (energia cinética de corte para as ondas planas, em Ry)
```

```

/
\&electrons
mixing_beta = 0.3
/
\&IONS
/
ATOMIC_SPECIES
Pt 195.078 Pt.pbe-n-rrkjus_psl.0.1.UPF (símbolo, massa e pseudopotencial)
O 16.000 O.pbe-n-rrkjus_psl.0.1.UPF
H 1.000 H.pbe-rrkjus_psl.0.1.UPF
C 12.000 C.pbe-n-rrkjus_psl.0.1.UPF
ATOMIC_POSITIONS {angstrom} (posições atômicas em x, y e z; 0 e 1 as congelam
ou as mantêm livres, respectivamente)
Pt 1.961530000 1.961530000 9.783500000 0 0 0
Pt 0.000000000 0.000000000 9.783480000 0 0 0
Pt 1.961530000 0.000000000 11.769300000 0 0 0
Pt 0.000000000 1.961530000 11.769300000 0 0 0
Pt 1.961530000 1.961530000 13.755100000 1 1 1
Pt 0.000000000 0.000000000 13.755120000 1 1 1
Pt 1.961530000 5.884670000 9.783500000 0 0 0
Pt 0.000000000 3.923100000 9.783520000 0 0 0
Pt 1.961540000 3.923100000 11.769300000 0 0 0
Pt 0.000000000 5.884670000 11.769300000 0 0 0
Pt 1.961530000 5.884670000 13.755100000 1 1 1
Pt 0.000000000 3.923100000 13.755080000 1 1 1
Pt 5.884670000 1.961530000 9.783500000 0 0 0
Pt 3.923100000 0.000000000 9.783520000 0 0 0
Pt 5.884670000 0.000000000 11.769300000 0 0 0
Pt 3.923100000 1.961540000 11.769300000 0 0 0

```

```

Pt 5.884670000 1.961530000 13.755100000 1 1 1
Pt 3.923100000 0.000000000 13.755080000 1 1 1
Pt 5.884670000 5.884670000 9.783500000 0 0 0
Pt 3.923100000 3.923100000 9.783520000 0 0 0
Pt 5.884660000 3.923100000 11.769300000 0 0 0
Pt 3.923100000 5.884660000 11.769300000 0 0 0
Pt 5.884670000 5.884670000 13.755100000 1 1 1
Pt 3.923100000 3.923100000 13.755080000 1 1 1

C 4.71841 3.35801 16.26372 1 1 1
C 3.24511 2.95700 16.25803 1 1 1
C 2.67285 2.80701 17.66719 1 1 1
O 5.04534 3.70424 14.91319 1 1 1
O 2.47810 3.98034 15.62687 1 1 1
O 2.69375 4.04316 18.36144 1 1 1
H 5.86103 4.22567 14.91883 1 1 1
H 3.03085 4.29239 14.88808 1 1 1
H 2.30963 4.68161 17.73486 1 1 1
H 4.85212 4.21277 16.93861 1 1 1
H 5.33928 2.52329 16.62152 1 1 1
H 3.13581 2.00530 15.71223 1 1 1
H 1.64867 2.40980 17.58940 1 1 1
H 3.26695 2.09515 18.25094 1 1 1

K_POINTS (automatic) (valores dos pontos k, ou seja, os vetores da rede no
espaço recíproco)
6 6 1 0 0 0

```

A.1.2 input para a obtenção da densidade de carga

```
&inputpp
```

```
prefix = 'Pt_gli'  
filplot = 'Pt_gli.charge'  
plot_num= 0  
/  
&plot  
nfile = 1  
filepp(1) = 'Pt_gli.charge'  
weight(1) = 1.0  
iflag = 3  
output_format = 5  
fileout = 'Pt_gli.rho.xsf'  
/  

```

A.1.3 input para a obtenção da densidade de estados

```
&PROJWFC  
prefix='Pt_gli',  
outdir = './' filpdos='./Pt_gli'  
lwrite_overlaps = .TRUE.  
/  

```