



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

GABRIELA VOLPINI SOFFIATI

**MODELAGEM MOLECULAR DA ELETROOXIDAÇÃO DE POLIÓIS SOBRE
SUPERFÍCIES DE PLATINA**

**CAMPINAS
2018**

GABRIELA VOLPINI SOFFIATI

**MODELAGEM MOLECULAR DA ELETROOXIDAÇÃO DE POLIÓIS SOBRE
SUPERFÍCIES DE PLATINA**

**Dissertação de Mestrado apresentada ao
Instituto de Química da Universidade Estadual de
Campinas como parte dos requisitos exigidos
para a obtenção do título de mestra em Química
na área de Físico-Química.**

**Orientador: Prof. Dr. Miguel Angel San Miguel
Barrera**

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO
DEFENDIDA PELA ALUNA GABRIELA VOLPINI SOFFIATI E ORIENTADA
PELO PROF. DR. MIGUEL ANGEL SAN MIGUEL BARRERA.**

CAMPINAS

2018

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CNPq, 134833/2016-3

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca do Instituto de Química
Maria Lúcia Nery Dutra de Castro - CRB 8/1724

So23m Soffiati, Gabriela Volpini, 1991-
Modelagem molecular da eletrooxidação de polióis em superfícies de platina / Gabriela Volpini Soffiati. – Campinas, SP : [s.n.], 2018.

Orientador: Miguel Angel San Miguel Barrera.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Oxidação. 2. Modelagem. 3. Superfície. 4. Teoria do funcional de densidade. 5. Adsorção. 6. Catálise. I. San Miguel Barrera, Miguel Angel, 1968-. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Molecular modelling of polyol electro-oxidation reaction on platinum surfaces

Palavras-chave em inglês:

Oxidation

Modelling

Surface

Density Functional Theory

Adsorption

Catalysis

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Mestra em Química na área de Físico-Química

Banca examinadora:

Miguel Angel San Miguel Barrera [Orientador]

Leandro Martínez

Ricardo Paupitz Barbosa dos Santos

Data de defesa: 30-07-2018

Programa de Pós-Graduação: Química

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Miguel Angel San Miguel Barrera (Orientador)

Prof. Dr. Ricardo Paupitz Barbosa dos Santos (IGCE-UNESP/Rio Claro)

Prof. Dr. Leandro Martínez (IQ-UNICAMP)

A Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de vida acadêmica do(a) aluno(a).

Este exemplar corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado defendida pelo(a) aluno(a) **GABRIELA VOLPINI SOFFIATI**, aprovada pela Comissão Julgadora em 30 de julho de 2018.

“If we assume we’ve arrived: we stop searching, we stop developing.”

(Jocelyn Bell Burnell)

*Dedico esta dissertação aos meus pais,
Vinicius e Debora e a minha irmã, Giovanna.*

Agradecimentos

Ao meu pai, Vinicius, pelo apoio, tanto financeiro, como emocional, durante todos estes anos. À minha mãe, por estar sempre ao meu lado e sempre me receber de braços abertos para qualquer problema. Também a minha irmã, Giovanna, por todo companheirismo e conselhos dados. Obrigada a todos por acreditarem em mim!

Ao Professor Dr. Miguel Angel San Miguel Barrera, por toda orientação e aprendizado que obtive durante estes dois anos.

Aos colegas do grupo Unicamp Materials Simulation Lab e agregados, Carlos, Otto, André, Douglas, Heitor, Manoel, Felipe e Lucas pela convivência e solicitude. Em especial, ao Bruno, que desde o começo foi muito presente no desenvolvimento do meu projeto; obrigada pela ajuda, pelas conversas e pela amizade.

Às amigas que conquistei durante a graduação, Tamaira, Mari, Camila, Paola, Laís, Marina e Mi pela parceria durante os momentos felizes e difíceis que passamos dentro da Unicamp e também pelas missões fora dela. Também ao Humanas, por todas as conversas e ajuda.

Aos meus amigos que fui encontrar há 10000 km do Brasil, Luíza, Anna, Lucia, Asta e Igor, por todos os papos, refeições, conselhos e consultas médicas. Levo vocês sempre comigo!

Aos meus amigos de Limeira, Nate, Carol, Pedro e Gui, que me acompanham há mais de 10 anos. Sei que posso contar com vocês!

Ao Professor Dr. Pablo Fernández pelo desenvolvimento do projeto, o acolhimento e disponibilidade. Ao Prof. Dr. Edison Zacarias, por toda a assistência oferecida durante o projeto.

Aos docentes, cujas disciplinas ministradas por eles contribuíram à minha formação, Prof. Dr. Miguel Angel San Miguel Barrera, Prof. Dr. Vasquez, Prof. Dr. Sigoli, Prof. Dr. Edison Zacarias e Prof. Dr. Nelson Morgon.

Ao Programa de Estágio Docente (PED) que possibilitou o desenvolvimento da minha formação educacional e ao Prof. Dr. Pablo Sebastián Fernández que atuou como professor responsável.

Aos membros da Comissão de Pós Graduação do IQ (CPG-IQ), por sempre esclarecerem minhas dúvidas e por sempre se mostrarem solícitos.

Ao Instituto de Química, à Unicamp, à FAPESP, ao CCJDR-IFGW, ao CDMF, à Sdumont que possibilitaram que o projeto fosse executado, me disponibilizando recursos e infraestrutura.

Por fim, ao CNPq pela bolsa concedida.

RESUMO

Atualmente, há grande necessidade do aproveitamento eficiente dos derivados da biomassa frente ao crescente desenvolvimento e consumo de novas fontes de energias no mundo, por este motivo, a Reação de Eletrooxidação de Polióis (REOP) se apresenta como uma importante alternativa. Uma investigação baseada na teoria do funcional de densidade foi realizada visando um maior conhecimento do mecanismo reacional desta reação eletroquímica, focando tanto nos fatores que regem as seletividades e nas tendências que devem ser observadas. Estudou-se, através de análises energéticas, de densidade de carga e eletrônicas, a modelagem de 5 diferentes intermediários de dupla desidrogenação do poliol eritritol em três diferentes superfícies de platina, Pt(111), Pt(100) e Pt(110), no vácuo, com adição da correção de van der Waals (vdW) e com adição de modelo contínuo de solvatação implícita, VASPsol. Observaram-se que as adsorções realizadas na superfície Pt(110) apresentaram as menores energias de adsorção, e que as tendências energéticas entre os 5 intermediários variam de acordo com a superfície empregada e são diferentes de acordo com a referência utilizada. A introdução da correção de van der Waals diminui as energias de adsorção, altera as geometrias dos derivados e modifica as tendências observadas minimamente. As análises de carga Bader indicaram pequenas variações quantitativas das cargas eletrônicas durante a adsorção, e, em todos os sistemas, mostraram transferências de elétrons das moléculas orgânicas para as superfícies. Todos os sistemas tiveram variação de função trabalho negativa; este fato, juntamente com os resultados da análise de carga Bader, indicam que efeitos de polarização têm um papel importante na reação. A adição da solvatação implícita foi desfavorável energeticamente e não alterou a tendência observada para os sistemas em Pt(110).

ABSTRACT

Currently, due to growing development and consumption of new energy sources in the world, there is a great need towards an efficient use of Biomass derivatives; so that, the Polyol Electrooxidation Reaction (PEOR) presents itself as an important alternative. An investigation based on the Density Functional Theory (DFT) was performed in order to conquer a better knowledge of this electrochemical reaction mechanism, focusing both on the factors governing the selectivities and on the energy trends that should be observed. The modeling of five different double-dehydrogenation derivatives of erythritol on three different platinum surfaces, Pt(111), Pt(100) and Pt(110), in vacuum, with van der Waals correction (vdW) and with continuum model of implicit solvation, VASPsol, were studied through energy, charge density and electronic analysis. It was observed, that the adsorption processes on the Pt(110) surface had the lowest adsorption energies and the energy trends among the five intermediates vary according to the surface employed. The introduction of the van der Waals correction decreases the adsorption energies, alters the geometries and modifies the observed energies trends. The Bader charges analysis indicated small variations during adsorption, and, in all systems, showed electron transfer from the organic molecule to the surface. All systems had negative work function change; this fact in combination with the Bader results, indicate that polarization effects may play an important role for these systems. The addition of implicit solvation was energetically unfavorable and did not alter significantly the observed energy trend for Pt(110) systems.

Lista de Figuras

Figura 1. Representação esquemática de duas células; uma célula eletrolítica alimentada com poliól com produção simultânea de produtos de oxidação e hidrogênio de alta pureza, à esquerda, e uma célula a combustível alimentada por poliól e oxigênio, à direita, ambas em ambiente alcalino.....	22
Figura 2. Estrutura química numerada do eritritol, de nomenclatura IUPAC, (2R,3S)Butano-1,2,3,4-tetraol.....	24
Figura 3. Esquema contendo resumo dos passos realizados anteriormente às modelagens de sistemas e superfícies.....	42
Figura 4. Esquema generalizado contendo as estruturas dos cinco derivados de dupla desidrogenação, numerados de acordo, adsorvidos em uma camada da superfície Pt(111).	43
Figura 5. Diagrama resumindo os passos computacionais realizados para as modelagens de superfícies, sistemas de adsorção e moléculas isoladas.....	45
Figura 6. Esquema contendo a adição de correção de van der Waals e solvatação implícita nos sistemas e os passos para obtenção da energia.	49
Figura 7. Curva relacionando energia do bulk de Platina com o parâmetro de rede (à esquerda) e sua derivada (à direita).	55
Figura 8. Gráficos contendo os valores de variação de diferença de energia de superfície, em relação à superfície de 11 camadas, para superfícies de 3 a 11 camadas. Em cima do gráfico, há indicação da superfície em questão.	57
Figura 9. Curva eletrostática de um sistema de derivado de eritritol na superfície de Pt(111) com 20Å de vácuo. Três áreas são destacadas: área A, referente às camadas atômicas de Platina, em B, o vácuo referente à superfície com o adsorbato e em C, o vácuo referente à superfície livre de platina.....	58
Figura 10. Superfície obtida com a análise conformacional de dois diedros do eritritol. A análise foi realizada com variação de 10° para cada diedro, com o <i>software Gaussian</i>	60
Figura 11. Estrutura do eritritol obtida. Os diedros explorados estão destacados em azul e laranja.	60
Figura 12. Curva de energia versus distância de ligação para a molécula de H ₂	61
Figura 13. Visão superior e lateral, com perspectiva, das superfícies Pt(111), Pt(100) e Pt(110), da esquerda para direita. As diferentes camadas estão destacadas, de acordo com as características da superfície em questão, com tons de cinza, além das letras A, B e C; deste modo, Pt(111) tem camadas do tipo ABC e as outras duas superfícies, Pt(110) e Pt(100), têm camadas do tipo AB.	62

Figura 14. Estruturas, calculadas com o funcional PBE, em vácuo, nas visões superior e lateral para todos os sistemas de adsorção em Pt(111), numerados de acordo com a Figura 4.....	64
Figura 15. Estruturas, calculadas com o funcional PBE, em vácuo, nas visões superior e lateral para todos os sistemas de adsorção em Pt(100), numerados de acordo com a Figura 4.....	65
Figura 16. . Estruturas, calculadas com o funcional PBE, em vácuo, nas visões superior e lateral para todos os sistemas de adsorção em Pt(110), numerados de acordo com a Figura 4.....	66
Figura 17. Estruturas, calculadas com o funcional PBE+D3, em vácuo, nas visões superior e lateral para todos os sistemas de adsorção em Pt(111), numerados de acordo com a Figura 4.....	67
Figura 18. Estruturas, calculadas com o funcional PBE+D3, em vácuo, nas visões superior e lateral para todos os sistemas de adsorção em Pt(100), numerados de acordo com a Figura 4.....	68
Figura 19. Estruturas, calculadas com o funcional PBE+D3, em vácuo, nas visões superior e lateral para todos os sistemas de adsorção em Pt(111), numerados de acordo com a Figura 4.....	69
Figura 20. Curvas com os valores de energia de adsorção obtidas para cada intermediário do eritritol adsorvido nas três diferentes superfícies de platina, seguindo a referência 2, Equação 11. Sendo que a curva em (a) foi obtida com as energias calculadas sem adição da correção de vdW e a curva em (b) com adição de dispersão.....	71
Figura 21. Estruturas, calculadas com o funcional PBE e com o modelo de solvatação implícito VASPsol, na visão lateral para todos os sistemas de adsorção, numerados de acordo com a Figura 4, para as três superfícies.	73
Figura 22. Isosuperfícies da diferença de densidade de carga de todos os intermediários, em vácuo, sem dispersão para Pt(111), Pt(100) e Pt(110). As camadas e alguns átomos foram cortados das superfícies; as visões apresentadas são variadas.....	74
Figura 23. Isosuperfícies da diferença de densidade de carga de todos os intermediários, em vácuo, com a adição da correção de dispersão para Pt(111), Pt(100) e Pt(110). As camadas e alguns átomos foram cortados das superfícies; as visões apresentadas são variadas.	75
Figura 24. Isosuperfícies da diferença de densidade de carga de todos os intermediários, em vácuo, com a adição da correção de solvatação para os sistemas em Pt(110). As camadas e alguns átomos foram cortados das superfícies; as visões apresentadas são variadas.....	75

Figura 25. Isosuperfícies da diferença de densidade de carga do intermediário 3, em vácuo, para as três superfícies. As camadas e alguns átomos foram cortados das superfícies; as visões apresentadas são variadas.....	75
Figura 26. Estruturas do intermediário 1 na superfície Pt(111) calculadas com o funcional PBE, à direita, e com o funcional PBE+D3, à esquerda. O ângulo analisado é destacado, em azul, nas duas estruturas.	77
Figura 27. Perfil eletrostático do intermediário 1 em Pt(111) sem efeito de dispersão e com efeito de dispersão.	80
Figura 28. Perfil eletrostático do intermediário 5 em Pt(110) sem efeito de dispersão, com efeito de dispersão e com efeito da solvatação, respectivamente. Os valores da diferença de função trabalho são apresentados na Tabela 12.	80
Figura 29. Média planar da diferença de densidade de carga $\Delta\rho(z)$ (curva em preto) e densidade de momento de dipolo, $\Delta n(z)$ (curva em vermelho). As curvas e as geometrias estão expostas para $z=2,71$ Å no centro do slab, mas os cálculos foram feitos considerando $z=0$ neste ponto. Ver item 3.11 para definição.	82
Figura 30. PDOS de um dos carbonos e do oxigênio da molécula eritritol livre, nas curvas acima, e PDOS dos mesmos átomos quando próximos à superfície Pt(110), nas curvas abaixo. A estrutura do derivado aproximado à superfície, em questão, pode ser visualizada na Figura 25	85
Figura 31. PDOS, antes e depois das adsorções, dos átomos de platina envolvidos nas ligações com os carbonos do derivado 1, nas superfícies (a) Pt(111), (b) Pt(100) e (c) Pt(110), para os sistemas em vácuo, sem adição do efeito de dispersão. As curvas em preto representam as distribuições das densidades de estado antes das adsorções e as curvas em vermelho representam o perfil após as adsorções.....	86
Figura 32. PDOS para os estados 'd' da platina e 's' e 'p' do carbono ligados nos sistemas do derivado 1 adsorvido em Pt(100), à direita, e Pt(110), à esquerda; sendo as imagens feitas a partir dos sistemas em vácuo sem efeito de dispersão e com efeito de dispersão, como sinalizado. Os PDOS são acompanhados das imagens dos derivados adsorvidos nas superfícies; as ligações envolvendo os átomos, em questão, estão destacadas. Em preto, os estados 'd' das platinas das superfícies que participam das ligações, em azul, os estados 's' dos átomos de carbonos e em vermelho, os estados 'p' dos mesmos Carbonos. As imagens da análise do derivado em Pt(111) são apresentadas na Figura 33.	87
Figura 33. PDOS para os estados 'p' dos carbonos e os estados 'd' das platinas envolvidos na interação, em 1(a) para o sistema do intermediário 1 em Pt(111) sem adição da correção de dispersão e em 2(a) para o sistema com adição da correção. Em 1(b) e 2(b) temos as mesmas análises para os estados 's' e 'p' dos oxigênios e 'd' das platinas.....	87

Figura 34. Curvas do PDOS para os carbonos e os oxigênios envolvidos em interação nos sistemas do intermediário 5 em Pt(110), calculadas com o funcional PBE, com a adição de correção de van der Waals (PBE+D3) e com efeitos de solvatação. As ligações analisadas estão em destaque na estrutura à esquerda. 88

Lista de Tabelas

Tabela 1. Variações de energia de superfície em relação à superfície de 11 camadas, em J/m^2 , para superfície Pt(hkl), de célula com tamanho 2x2 e com diferentes números de camadas.	56
Tabela 2. Valores de energia do sistema de acordo com o tamanho de vácuo empregado.	58
Tabela 3. As energias de superfície encontradas, após otimizações, das superfícies estudadas para diferentes pontos k, além dos valores obtidos na literatura.	59
Tabela 4. Valores de energia e de área superficial obtidos para as superfícies de platina simuladas.	61
Tabela 5. Valores de Função Trabalho calculados para superfícies livres Pt(hkl) e valores experimentais (Exp.-lit) e teóricos (PBE-lit) de literaturas passadas, para fins comparativos.	63
Tabela 6. Energias livres (ΔG) de adsorção (em eV) para os derivados do eritritol nas três superfícies de platina calculadas sem (PBE) dispersão, segundo a Equação 10, referência 1.	70
Tabela 7. Energias livres (ΔG) de adsorção (em eV) para os derivados do eritritol nas três superfícies de platina calculadas sem (PBE) dispersão e com correção de van der Waals (PBE+D3), segundo a Equação 11, referência 2. Na Tabela, $\Delta_{PBE-(PBE-D3)}$ é a diferença entre as duas energias calculadas.	70
Tabela 8. Valores de energia de adsorção para os sistemas em Pt(110), em vácuo e com a adição da solvatação implícita. Calculou-se tanto em relação aos radicais livres (referência 1), tanto para o eritritol livre (referência 2).	73
Tabela 9. Distâncias Pt-C e Pt-O encontradas nas estruturas de mais baixa energia para o intermediário 1, nas três diferentes superfícies, feitos com PBE, PBE+D3 e com a adição de solvatação implícita.	76
Tabela 10. Carga efetiva média, Q (em e), para C, O e átomos de Pt para o derivado 5 na fase gasosa (livre), para a superfície livre e para derivado-5/Pt(110), nas condições de vácuo sem dispersão, PBE, vácuo com dispersão, PBE-D3, e solvatação implícita sem dispersão, VASPsol. Δq indica a variação das cargas da superfície com a adsorção e é calculado através da diferença das cargas bader dos átomos da superfície no sistema de adsorção e da superfície livre.	78
Tabela 11. Carga efetiva média, Q (em e), para C, O e átomos de Pt para o derivado 1 na fase gasosa (livre), para a superfície livre e para derivado-1/Pt(hkl), em vácuo e sem dispersão.	78
Tabela 12. Valores de variação da função trabalho para sistemas em Pt(110) com funcional PBE, PBE+D3 e VASPsol.	79

Tabela 13. Valores obtidos de variação de momento de dipolo a partir da curva de densidade de momento de dipolo, $\Delta n(z)$ para os sistemas em Pt(110) calculados para o funcional PBE e com a adição do modelo de solvatação implícita VASPsol.....83

Lista de Abreviaturas e Siglas

DFT	Teoria do funcional de densidade, do inglês <i>density functional theory</i> *;
VASP	<i>Vienna Ab Initio Simulation Package</i> ;
vdW	Van der Waals;
VASPsol	<i>Vienna Ab Initio Simulation Package Solvation Model</i> ;
BO	Born Oppenheimer;
KS	Kohn-Sham;
XC	Troca e Correlação, do inglês <i>Exchange-Correlation</i> *;
LDA	Aproximação de Densidade Local, do inglês <i>Local-density Approximation</i> *;
GGA	Aproximação do Gradiente Generalizado, do inglês <i>Generalized Gradient Approximation</i> *;
PBE	Funcional desenvolvido por Perdew, Burke e Ernzerhof, leva suas iniciais como nome;
PBE+D3	Funcional PBE com adição da correção de van der Waals desenvolvida por Grimme, chamada D3;
CG	Método de otimização de estrutura, do inglês <i>Conjugated Gradient</i> *;
PAW	Método utilizado para representação das funções de onda de caroço; <i>Projected Augmentation Wave</i> *;
MP	Método para cálculo das ocupâncias parciais; <i>Methfessel-Paxton</i> *.

Sumário

1. INTRODUÇÃO	20
1.1 <i>Fundamentação Teórica</i>	24
1.1.1 <i>Formalismo</i>	25
1.1.2 <i>Funcionais de Troca e Correlação</i>	27
1.1.3 <i>Métodos de Correção para Dispersão</i>	30
1.2 <i>Teoria do Funcional de Densidade para o Estado Sólido</i>	32
1.3 <i>A Função Trabalho</i>	34
2. OBJETIVOS.....	37
3. METODOLOGIA COMPUTACIONAL.....	39
3.1 <i>Metodologia Geral</i>	40
3.2 <i>Pré Modelagem das Superfícies e Sistemas</i>	41
3.3 <i>Modelagem das Superfícies de Platina no vácuo</i>	42
3.4 <i>Modelagem dos Derivados Isolados e dos Sistemas de Adsorção no vácuo</i> ...	43
3.5 <i>Análise de Infravermelho</i>	45
3.6 <i>Energia de Adsorção</i>	46
3.6.1 <i>Correções do Ponto de Zero (ZPE) de Energia e da Entropia</i>	47
3.7 <i>Sistemas com Difusão (DFT-D3) e Solvente Implícito</i>	48
3.8 <i>Diferença de densidade de carga</i>	50
3.9 <i>Cargas Bader</i>	50
3.10 <i>Perfil do Potencial Eletrostático</i>	51
3.11 <i>A variação da Função Trabalho e a Variação do Momento de Dipolo de Superfície</i> 51	
3.12 <i>Densidade de Estados Projetada Átomo por Átomo</i>	52
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
4.1. <i>Pré Modelagem</i>	55
4.1.1 <i>Determinação da Energia de corte e do Parâmetro de Rede da platina</i> 55	
4.1.2 <i>Determinação do Número de Camadas</i>	56
4.1.3 <i>Determinação da Área e Tamanho do Vácuo</i>	57
4.1.4 <i>Determinação do Número de Pontos K</i>	59
4.2. <i>Obtenção das Geometrias de Partida do Eritritol e H₂</i>	59
4.3. <i>Modelagem das Superfícies de Platina livres</i>	61
4.4. <i>Sistemas Adsorvidos</i>	63
4.4.1 <i>Sistemas em vácuo com e sem dispersão</i>	63
4.4.2 <i>Sistema de Adsorção em Pt(110) com e sem Solvatação Implícita</i>	72
4.5. <i>Diferença de Densidade de Carga e Geometria das Configurações de mais Baixas Energias</i>	74
4.6. <i>Variação das Cargas Bader e Perfil Eletrostático</i>	77

4.7. <i>Varição da Função Trabalho e Variação do Momento de Dipolo de Superfície</i>	81
4.8. <i>Estruturas Eletrônicas</i>	84
4.8.1 <i>PDOS do derivado livre</i>	84
4.8.2 <i>PDOS das superfícies de Pt antes e depois da adsorção do derivados</i>	85
4.8.3 <i>PDOS dos sistemas de adsorção</i>	86
5. CONCLUSÕES	89
6. PERSPECTIVAS FUTURAS.....	92
7. REFERÊNCIAS	94
ANEXOS	104
Anexo I – Tabelas contendo as frequências vibracionais calculadas	104
Anexo II – Curvas de potencial eletrostático para os sistemas calculados com PBE e suas respectivas variações de Função Trabalho em eV.	111

1. INTRODUÇÃO

1.0 Introdução

A biomassa se apresenta como o recurso natural renovável mais abundante, além de uma possível alternativa para a reduzir a dependência atual em relação ao óleo diesel.^{1,2} O uso de fontes alternativas tem o intuito de contribuir significativamente para contornar problemas graves ocasionados pela grande demanda energética mundial. O Brasil possui um suprimento de energia originado da cana-de-açúcar igual a 18% e está entre os maiores produtores e consumidores de Biodiesel do mundo³; por estas razões, o aproveitamento eficiente de polióis derivados da biomassa, como glicerol, xylitol, arabitól, sorbitol, entre outros, é essencial.

A reação de eletro-oxidação de polióis (REOP) se apresenta como uma alternativa para este aproveitamento eficiente. Podem-se citar duas aplicações importantes desta reação, na primeira, produtos de maior valor agregado podem ser obtidos a partir destes derivados da biomassa, na outra, há possibilidade da conversão energética, através de células a combustível. O esquema das células de ambas aplicações é apresentado na **Figura 1**.

A obtenção de produtos de oxidação, com maior valor agregado, ocorre através da eletrólise do poliól. Há aplicação de um potencial externo, que promove a oxidação do poliól no ânodo, produzindo estes produtos de oxidação com liberação de água e elétrons. Os elétrons vão para o cátodo, através de um circuito externo, onde a água é reduzida a H₂. Em ambiente alcalino, há geração de íons hidroxila, que vão fluir para o ânodo, através de uma membrana permeável.

Em um sistema alimentado por glicerol, por exemplo, pode-se observar oxidação completa, com geração de íons carbonatos e 14 elétrons (produção de H₂ máxima), ou oxidação parcial, onde há menor produção de H₂, porém obtém-se os produtos de maior valor agregado. Teoricamente, utilizando dados termodinâmicos padrões, obtém-se potencial positivo (+0,062V) para o glicerol, indicando que a reação é espontânea, porém, como o valor é pequeno e a cinética da reação é lenta, um potencial externo é necessário para a obtenção de uma velocidade reacional apreciável.

A segunda possibilidade é utilizar o poliól como uma fonte energética em uma célula a combustível. O sistema é semelhante ao anterior; se diferencia no fato de que não há necessidade do potencial externo (+1,229V) e nas espécies contidas

no cátodo da célula. O poliól é oxidado e os elétrons gerados pela reação no ânodo fluem até o cátodo pelo circuito externo e neste lado da célula, observa-se redução de O_2 a íon hidroxila; estes ânions fluem pela membrana permeável até o ânodo, completando o ciclo.

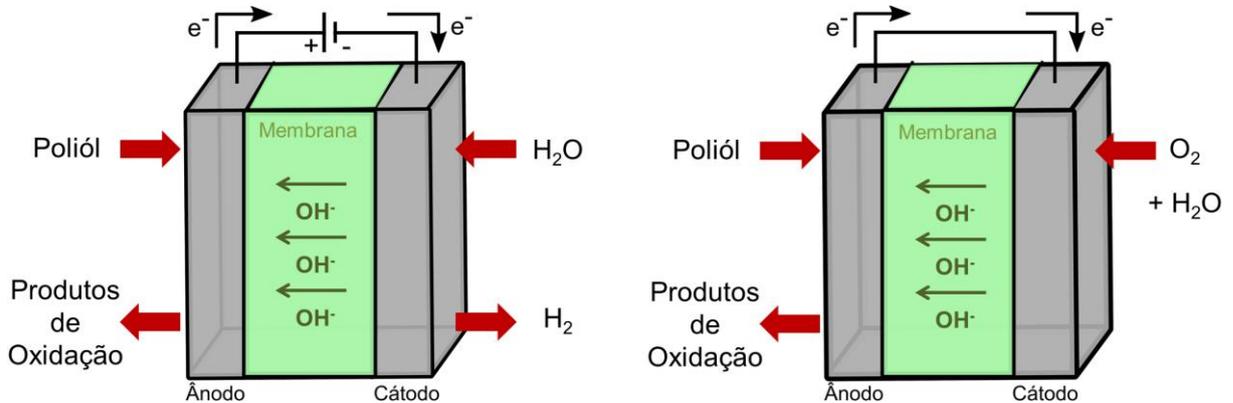


Figura 1. Representação esquemática de duas células; uma célula eletrolítica alimentada com poliól com produção simultânea de produtos de oxidação e hidrogênio de alta pureza, à esquerda, e uma célula a combustível alimentada por poliól e oxigênio, à direita, ambas em ambiente alcalino.

A reação de eletrooxidação de polióis apresenta grande número de rotas reacionais possíveis e há um desconhecimento grande em relação aos intermediários de cadeia longa. Deste modo, deve-se salientar a necessidade de estudos visando o entendimento em relação ao mecanismo reacional.

Deste modo, alguns estudos sobre a REOP já foram realizados, principalmente para o Glicerol; alguns pontos importantes serão citados. Foi elucidado em estudos anteriores que a atividade e a seletividade da reação de eletrooxidação do glicerol estão diretamente relacionadas ao valor do pH e à natureza e estrutura do catalisador.^{4,5,6,7,8} Gomes e Tremiliosi-Filho demonstraram em pesquisa que a eletro-oxidação do glicerol no catalisador de Pt leva à produção de ácido tartrônico, ácido glicérico, gliceraldeído, ácido fórmico e CO_2 , independente do pH do meio.⁹ Garcia e Kolb⁴ em artigo publicado em 2016 mostraram, combinando experimentos eletroquímicos, espectroscópicos e cálculos de teoria de funcional de densidade (DFT), que a oxidação parcial do glicerol no carbono primário ou secundário está relacionado ao modo que o glicerol desidrogenado está ligado à superfície do catalisador.

Um intermediário frequentemente encontrado na reação de eletrooxidação de glicerol é o óxido de carbono; difícil de retirar da superfície do

eletrodo, se apresenta como um obstáculo para a reação.^{10,11,12} Alguns estudos teóricos já realizados, indicam que a molécula de glicerol deve ser substancialmente desidrogenada até que a quebra da ligação C-C seja competitiva.⁵ Além disso, estudos de intermediários ligados pelo oxigênio à superfície indicaram que a quebra da ligação C-H é mais favorável que a quebra da ligação O-H.⁴

Uma grande dificuldade da REOP, já citada, são as dezenas de possibilidades de intermediários que direcionam as vias de reações e determinam os principais produtos obtidos. Assim, a seletividade da eletrooxidação está diretamente relacionada à natureza da adsorção do poliál na superfície catalítica, isto é, as ligações quebradas e feitas são determinadas pelas energias das diferentes possibilidades de adsorção.

Apesar dos avanços significativos no entendimento das reações de eletrooxidação do glicerol e outros polióis, questões em relação às origens das distintas respostas eletroquímicas dos diferentes polióis e aos processos de adsorção-dessorção dos reagentes e intermediários e suas relações com a transferência de elétrons ainda permanecem sem resoluções, principalmente para polióis de mais de três carbonos.

O grupo de eletrocatalise do Prof. Pablo Fernández do Instituto de Química da Unicamp pretende elucidar as questões apresentadas através do estudo de eletrooxidação de dois polióis de quatro carbonos, eritritol e treitol. O estudo alia tanto o desenvolvimento da eficiência reacional, através da produção de materiais que aliem alto rendimento na oxidação e seletividade, como a investigação das vias reacionais, através de técnicas eletroquímicas, espectroscópicas e outras.

Estudos espectroscópicos *in situ*, por exemplo, vêm auxiliando no mecanismo reacional; utilizando glicerol marcado isotopicamente, há possibilidade de entender se o CO₂ liberado é gerado do carbono primário ou secundário^{9,12}. A teoria do funcional de densidade (DFT) também pode ser apresentada como um aliado na investigação das vias reacionais. Através do estabelecimento de modelos computacionais adequados para os possíveis intermediários reacionais, pode-se examinar as seletividades das superfícies e fazer análises eletrônicas e de densidade de carga visando a caracterização das interações dos sistemas de adsorção.

O eritritol, butano-1,2,3,4-tetraol, apresentado na **Figura 2**, é um poliál comumente achado em alimentos e em tecidos humanos, além de ser amplamente

utilizado na indústria alimentícia como adoçante. A espécie é obtida em processos de fermentação e a partir do glicerol¹³; também é observada como produto na reforma em fase aquosa do sorbitol¹⁴. O composto é diastereoisômero do treitol, polioliol que possui dois enantiômeros, L e D. O estudo feito com estes estereoisômeros possibilitará a obtenção de informações mais detalhadas sobre o mecanismo da eletrooxidação de polióis.

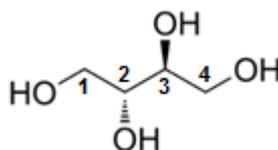


Figura 2. Estrutura química numerada do eritritol, de nomenclatura IUPAC, (2R,3S)Butano-1,2,3,4-tetraol.

O presente trabalho utilizou simulações computacionais baseadas na teoria do funcional de densidade (DFT), usando o software de cálculo periódico VASP (*Vienna ab initio Simulation Package*), para o estudo das propriedades de adsorção dos múltiplos possíveis derivados do polioliol em três diferentes superfícies de platina. Focando na espécie eritritol, a modelagem auxilia tanto na elucidação dos detalhes sobre o mecanismo reacional da REOP como no entendimento dos resultados eletroquímicos obtidos. Para a consideração das condições encontradas nas reações eletroquímicas, explorou-se também, a influência da adição de correções de van der Waals (vdW) sobre os sistemas, além das mudanças causadas com a inclusão dos efeitos de solvatação.

1.1 Fundamentação Teórica

A previsão da estrutura molecular, da energia de um sistema químico e o entendimento da natureza das interações são um dos principais objetivos da química quântica¹⁵; os estudos teóricos são importantes para o desenvolvimento da compreensão das relações entre composição, estrutura e propriedade¹⁶. A teoria do funcional de densidade (DFT) se mostra um método satisfatório para estes objetivos, sendo uma alternativa para o estudo de estrutura eletrônica de moléculas e sólidos.^{15,17} Entre os atrativos do método, pode-se citar o fato de que o estudo pode abranger sistemas grandes com precisão química aceitável a um custo

computacional comparavelmente menor que em métodos tradicionais, como a teoria da perturbação.¹⁷

Em contraste com a teoria Hartree-Fock, o método DFT usa um observável físico, a densidade eletrônica, ρ , como uma variável fundamental. No DFT, a energia total é decomposta em três termos, funcionais de $\rho(r)$, um cinético, $T[\rho]$, outro referente à energia eletrostática, $U[\rho]$, e o último, englobando os problemas de muitos corpos, $E_{xc}[\rho]$, que contém os efeitos de correlação e troca, como mostrado na **Equação 1**.¹⁵

$$E = T[\rho] + U[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad 1$$

1.1.1 Formalismo

1.1.1.1 Hohenberg-Kohn

A Equação referente ao Hamiltoniano de um sistema molecular, com a aproximação Born-Oppenheimer, com desprezo dos efeitos relativísticos, é apresentada na **Equação 2**, onde o primeiro termo se refere à energia cinética, o segundo termo ao potencial externo devido às cargas dos núcleos e o último termo referente às repulsões elétron-elétron.¹⁷

$$\hat{H}_{BO} = -\sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A}{|R_A - r_i|} + \sum_{i < j}^N \sum_j^N \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad 2$$

O Hamiltoniano é dado em unidades atômicas, com M núcleos e N elétrons; i e j representam elétrons, enquanto A e B, representam os números atômicos. Os termos r_i e R_A se referem às coordenadas do elétron i e do núcleo A. Z_A é o número atômico do átomo A.

Como a densidade eletrônica é dada como na **Equação 3**, onde $\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ é a solução do estado fundamental do Hamiltoniano. A energia total será dada pela **Equação 4**.

$$\rho(r) = \int \dots \int \psi(r_1, r_2, \dots, r_N) * \psi(r_1, \dots, r_N) dr_1 dr_2 \dots dr_N \quad 3$$

$$E_0 = \langle \psi | \widehat{H}_{BO} | \psi \rangle \quad 4$$

Hohenberg e Kohn provaram, através do princípio variacional, que a densidade de elétrons, $\rho(r)$, do estado fundamental determina o potencial externo, e

assim, atestaram que a densidade eletrônica em três dimensões é suficiente para a construção do operador Hamiltoniano. Assim, qualquer propriedade do estado fundamental vai ser um funcional da densidade eletrônica.¹⁶

$$E = E_{\rho} \quad 5$$

O número total de elétrons, N , é um funcional da densidade eletrônica simples, e qualquer aproximação da densidade eletrônica, $\tilde{\rho}(\vec{r})$, que obedeça esta **Equação 6**, vai seguir a relação da **Equação 7**.^{16,17}

$$N = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad 6$$

$$E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho] \quad 7$$

Os teoremas de Hohenberg-Kohn são importantes pois mostram que não há necessidade de calcular a função de onda inteira para N elétrons, muito complexa, mas apenas a função de densidade eletrônica total para obter as propriedades do estado fundamental.^{16,17}

1.1.1.2 Método de Kohn-Sham

Kohn-Sham reformularam o problema do cálculo da energia eletrônica total E , se baseando no conceito de que um sistema de muitos elétrons pode ser descrito pela solução exata de apenas um elétron.¹⁶ O funcional de energia é apresentado na **Equação 8**.

$$E(\rho) = T_0(\rho) + E_{XC}(\rho) + \int \left[\frac{1}{2} \Phi(\mathbf{r}) + \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) \right] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad 8$$

O termo T_0 é referente à energia cinética do elétron em determinada densidade eletrônica, sem interação com outros elétrons, baseado no conceito de um sistema de partículas independentes.¹⁷ O termo E_{XC} , funcional de energia de troca e correlação, age de maneira local e abrange as interações não-clássicas dos elétrons, além da parte residual da energia cinética.¹⁷ Os dois últimos termos se referem ao potencial de Hartree e ao potencial externo, respectivamente.

Aplicando o princípio variacional e incluindo a limitação contida na **Equação 6**, através do multiplicador de Lagrange, obtém-se a **Equação 9**, onde o

multiplicador de Lagrange, μ , associado ao potencial químico, pode ser escrito como a derivada parcial da energia do sistema, em relação à N sob um potencial externo, $v(r)$.¹⁶

$$\frac{\delta T}{\delta \rho} + V_{ext}(\vec{r}) + \Phi(\vec{r}) + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} = \mu \quad 9$$

Comparando a **Equação 9** com a equação obtida para N partículas não interagentes se movendo com um potencial V_{eff} , que engloba o potencial externo, de Hartree e de troca e correlação, obtém-se a **Equação 10**, equivalente, onde \tilde{T} é a energia cinética das partículas que não interagem.¹⁶

$$\frac{\delta \tilde{T}}{\delta \rho} + V_{eff}(\vec{r}) = \mu \quad 10$$

Assim, é obtida uma expressão para um potencial local efetivo, isto é, um potencial que é função da variável espacial r e não depende dos valores em outra variável, r_1 . Agora a resolução para a equação de Schrödinger pode ser feita, como mostrado na **Equação 11**.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad 11$$

O método KS permite o cálculo do estado fundamental; para um sistema com os N estados de mais baixa energia ocupados (para orbitais de partícula única), a densidade eletrônica total é dada pela **Equação 12**. Com a obtenção da densidade de elétrons, todas as propriedades do sistema podem ser calculadas.

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad 12$$

1.1.2 Funcionais de Troca e Correlação

A energia de troca e correlação abrange termos não-clássicos; nela há inclusão da energia referente à correlação de elétrons de mesmo spin, e a diferença entre a energia cinética do sistema de elétrons não-interagentes e do sistema exato.¹⁷ O resultado exato do termo de troca e correlação não é conhecido e para

atingir valores próximos ao experimental, é necessário que as aproximações deste termo sejam consistentes.¹⁸

Há duas formas comuns de aproximações, a aproximação da densidade de spin local, LDA, e a aproximação do gradiente generalizado, GGA. A LDA, uma aproximação bem simples, consiste na energia de troca e correlação sendo obtida através da teoria de gás de elétrons homogêneo, onde se assume que a densidade eletrônica é constante para todo o sistema.^{19,18} O método apresentou sucesso na predição de estruturas, porém, como desvantagem, apresenta grandes limitações e não é suficientemente acurado em todas suas soluções, seus resultados de energia de ligação, por exemplo, são superestimados.^{19,18} A aproximação da densidade local de spin é apresentada na **Equação 13**, onde $\epsilon_{xc}(n)$ é conhecida como a energia de troca e correlação por partícula de um gás de elétron com densidade de spin uniforme¹⁹.

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int d^3r \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho(r)) \quad 13$$

Geralmente, mais utilizado, o GGA adiciona gradientes de densidade eletrônica no funcional E_{xc} , para a determinação da variação da densidade no sistema^{17,20}. Os resultados obtidos são tipicamente melhores que o do LDA; observa-se melhoria nas energias totais e energias de atomização, menor erro na energia de dissociação e melhoria no tamanho da barreira do estado de transição^{18,21,22}. A fórmula geral do termo de troca e correlação para o GGA é apresentada na **Equação 14**²¹, onde se observa a adição de um termo, $|\nabla\rho(r)|$, que inclui a informação do gradiente de densidade à fórmula geral do funcional LDA.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho(r), |\nabla\rho(r)|) dr \quad 14$$

Encontram-se também, meta-GGAs, que adicionam a dependência da densidade de energia cinética de Kohn-Sham, funcionais híbridos, que através do método da conexão adiabática, propõem adicionar parte do termo de troca exato do método Hartree-Fock no funcional GGA e funcionais totalmente não-locais, que são bastante custosos computacionalmente e incluem a descrição de orbitais KS não ocupados também.¹⁸

A precisão dos resultados dos cálculos está diretamente conectada à qualidade do funcional, além disso, é necessário um julgamento sobre qual funcional vai ser utilizado, já que este deve ser escolhido de acordo com o tipo de sistema químico que está sendo estudado. É sabido, por exemplo, que os funcionais relevantes para simulações de moléculas orgânicas no vácuo diferem daqueles que são essenciais para a descrição de sistemas cristalinos estendidos, já que as densidades de distribuições eletrônicas são muito divergentes entre estas duas situações.¹⁸

Entre os funcionais de aproximação local, podem-se citar o de Slater, Vosko, Wilk e Nusair (SVWN)¹⁹ e o de Perdew e Wang (PW)²³, entre os de aproximação do gradiente generalizado, destacam-se o funcional utilizado no presente trabalho, de Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE)²¹ e o de Perdew e Wang (PW91)²⁰. Entre os Meta-GGA, cita-se o de Tao, Perdew, Staroverov e Scuseria (TPSS)²⁴ e entre os funcionais híbridos, o de Becke (B3LYP)²⁵.

1.1.2.1 Aproximação do Gradiente Generalizado e o Funcional de Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE)

Com a aproximação do gradiente generalizado, adicionam-se correções de gradiente de densidade eletrônica para considerar a não-homogeneidade do sistema. À princípio, usou-se uma expansão de Taylor para a densidade eletrônica, limitando-se ao segundo termo, porém, esse tipo de aproximação, chamada de GEA, não teve a precisão necessária em seus resultados; o motivo é que esse funcional não obedece algumas restrições exigidas e possui comportamento assintótico para distâncias muito grandes.¹⁷

Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) sugeriram um funcional de troca e correlação sem empirismo; em relação ao funcional PW91, ele apresenta descrição mais acurada da resposta linear do gás uniforme de elétrons, além do comportamento correto na escala uniforme e um potencial mais suave. O PBE foi proposto de modo a manter as aplicações acertadas da aproximação da densidade de spin-local e combinar com os perfis energéticos relevantes e corretos da não-localidade do gradiente.²¹

Define-se o gradiente de densidade reduzido adimensional como na **Equação 15**, a seguir, onde s indica a não-homogeneidade local da densidade.¹⁷

$$s = \frac{|\nabla\rho(r)|}{(2k_F\rho)} \quad 15$$

Onde k_F é igual a $(3\pi^2\rho)^{1/3}$ e $\nabla\rho(r)$ insere a informação de gradiente de densidade.

O funcional de troca desenvolvido neste método é apresentado na **Equação 16**.¹⁷

$$E_x^{GGA}[\rho] = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(r)F(s)dr \quad 16$$

Os autores do funcional apresentaram uma construção simples da GGA, onde os parâmetros são constantes fundamentais.^{17,21} Neste caso, $F(s)$ tem forma segundo a **Equação 17**, onde κ é igual a 0,804 e μ é igual a 0,21951^{17,21}.

$$F_x(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1+\mu s^2/\kappa} \quad 17$$

O funcional de correlação desenvolvido para o PBE tem forma analítica mais complexa e pode ser derivada tanto através dos vários limites apresentados no artigo redigido na *Physical Review Letters*²¹, como através da construção do espaço real de um buraco de correlação GEA, como mostrado no artigo da *Physical Review B*.²²

1.1.3 Métodos de Correção para Dispersão

As funções de ondas de átomos em um sistema estão correlacionadas, e desta forma, os átomos desenvolvem concomitantemente momentos elétricos orientados de modo a serem reciprocamente atraentes. A força aliada a este gênero de interação é conhecida como dispersão ou força de van der Waals.²⁶

Cálculos com funcionais de densidade comuns, locais e semi-locais, predizem com sucesso diversas propriedades de uma série de moléculas e sólidos, porém, eles não alcançam descrição correta das interações de van der Waals^{18,27}; devido às suas dependências ao espaço e outros fatores locais, estes funcionais não são capazes de reproduzir os efeitos de troca e correlação gerado por elétrons em partes afastadas de uma molécula¹⁸. Um método para evitar este problema se dá através da adição de uma correção à energia calculada pela equação de Kohn-

Sham, como mostrado na **Equação 18**²⁸, onde $E_{DFT-disp}$ é a energia total, E_{KS-DFT} é a energia obtida com o funcional de troca e correlação e E_{disp} é a energia adicionada referente à correção de van der Waals.

$$E_{DFT-disp} = E_{KS-DFT} + E_{disp}. \quad 18$$

Para o cálculo do termo E_{disp} , existem alguns métodos aproximados disponíveis. Estes métodos, chamados de DFT-D, adicionam correção de van der Waals à energia potencial, às forças interatômicas e aos tensores de estresse, e assim, relaxações atômicas, dinâmicas moleculares e análises vibracionais podem ser realizadas para os sistemas.²⁷

No presente trabalho utilizou-se um destes métodos, chamado DFT-D3; trata-se de uma abordagem mais refinada, com maior acurácia, com maior aplicação e menos empirismo em relação ao seu antecessor (DFT-D2), ambos os métodos foram implementados por S. Grimme²⁸. No DFT-D3, o termo E_{disp} é igual a um somatório sobre todos os átomos e sobre todas as translações na célula unitária²⁷. A expressão energética de van der Waals é apresentada a seguir, na **Equação 19**²⁷.

$$E_{disp} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_L' \left(f_{d,6}(r_{ij}, L) \frac{C_{6ij}}{r_{ij,L}^6} + f_{d,8}(r_{ij}, L) \frac{C_{8ij}}{r_{ij,L}^8} \right) \quad 19$$

Onde, N é o número de átomos no sistema, C_{6ij} é o coeficiente de dispersão para os átomos i e j , computado através de cálculos de primeiros princípios para sistemas gasosos, e ao contrário do método DFT-D2, ele é dependente da geometria. O termo r_{ij} é a distância dos átomos i e j , L é vetor com todas translações da célula unitária e $f_{d,n}$ é expressão de amortecimento de Becke-Jonson^{29,27}, que tem o papel de dimensionar o campo de força. A adição de funções de amortecimento demonstrou contribuir nos resultados para distâncias consideradas de não-ligações e nos efeitos de dispersão intramoleculares. Por fim, o coeficiente de oitava ordem, C_{8ij} , auxilia na descrição da interação a distâncias de médio alcance. A expressão é mostrada na **Equação 20**^{27,29}.

$$f_{d,n}(r_{ij}) = \frac{s_n r_{ij}^n}{r_{ij}^n + (a_1 R_{0ij} + a_2)^2} \quad 20$$

Onde a_1 , a_2 , s_n são parâmetros ajustáveis e R_{0ij} é igual a $\sqrt{(C_{8ij}/C_{6ij})}$.

Com a adição das correções de dispersão, observa-se influência direta na energia e também na geometria dos sistemas estudados.^{28,29,30-32} Ainda, para um sistema de eletroquímica, é muito importante levar em conta interação de longo alcance para a descrição correta da interface entre o eletrodo e o eletrólito.³³

1.2 Teoria do Funcional de Densidade para o Estado Sólido

O DFT vem sendo utilizado em diversos campos da ciência, mas tem tido um grande sucesso, principalmente, na área de estado sólido, devido ao fato de que o método consegue englobar uma ampla variedade de tópicos interessantes para a ciência dos materiais.^{34,35} Com a estrutura cristalina, pode-se calcular facilmente suas propriedades mecânicas, a estrutura de bandas e a densidade de estados; é também possível calcular propriedades espectroscópicas diversas, como ressonância nuclear magnética (RMN), infravermelho (IV), Raman e espalhamento inelástico de neutron (INS).³⁵

O método nos dá a possibilidade do cálculo de um sistema de muitos elétrons, como sólidos, driblando a dificuldade computacional encontrada nos métodos que focam nas resoluções das complexas equações de Schrödinger para muitos corpos.^{35,36} Há diversos métodos diferentes para a resolução das equações de Kohn-Sham; entre os pontos que os diferenciam, destacam-se o modo de representação do sistema, a aproximação utilizada para representar os efeitos de troca e correlação e o tipo de conjunto de bases³⁶.

Dois modelos básicos podem ser utilizados para a representação dos átomos em um sólido. O método de *cluster*, onde há apenas representação de um número limitado de átomos, e o método de *slab*, onde se assume repetição regular dos átomos contidos em uma célula unitária. O último método se apresenta como o mais utilizado; o aproveitamento da periodicidade dos cristais pode ser feito, de modo a possibilitar a descrição de sistemas muito grandes³⁶.

A periodicidade, do segundo método, pode ser explorada através do teorema de Bloch; deste modo, a função de onda, $\psi(x)$, pode ser multiplicada por um fator de fase complexo, e^{ikx} , e ser expressa como uma função periódica de Bloch³⁵, $\psi(x+X)$, como mostrado na **Equação 21**.

$$\psi(x + X) = e^{ikX}\psi(x) \quad 21$$

O vetor de onda referente à essa nova função é obtido da primeira zona de Brillouin da rede recíproca (equivalente a célula unitária do espaço real); as funções de Bloch serão amostradas num conjunto de vetores de onda, chamados de pontos k . Os metais, com íons metálicos em posições periódicas em uma rede, terão, também, um potencial eletrostático criado por eles, igualmente periódico, e como possuem mudanças grandes de ocupação para cada estado, necessitarão de grande número de vetores de onda para representação correta³⁵.

As funções de Bloch podem ser representadas como uma expansão de termos em um conjunto de funções de bases³⁵. Dois tipos de funções de bases são frequentemente utilizadas, as funções localizadas, como gaussianas, orbitais atômicos, etc., e as ondas planas³⁶. Este último tipo de funções de bases é o mais popular para o estado sólido e é utilizado para sistemas periódicos; nele, cada estado de Bloch é expressado como uma série de Fourier onde os estados são ondas planas³⁵.

O uso de ondas planas tem diversas vantagens, destaca-se de que se trata de um conjunto de bases ortonormal, que possui seu tamanho controlado por apenas um parâmetro; a energia de corte. A energia do estado fundamental é variacional quanto ao vetor de onda referente à energia de corte, e a acurácia pode ser melhorada com o aumento deste vetor. Como desvantagem, temos o fato de que o número de funções de base necessário é grande, o que reflete na demanda computacional³⁵.

Normalmente, os elétrons de caroço não são tratados explicitamente devido às dificuldades para a representação dos picos agudos dos estados Kohn-Sham. Nas regiões onde se encontram estes elétrons, a interação de Coulomb domina o potencial, e elas acabam sendo independentes do ambiente químico, de modo que sua contribuição é nula para as propriedades químicas e eletrônicas do material³⁵.

Deste modo, citam-se dois métodos bem sucedidos e importantes para a representação destes elétrons³⁷. O primeiro, chamado de pseudopotencial, tem descrição dos elétrons e núcleos através de um potencial efetivo e suave; o método reduz o número de funções de ondas a serem calculadas e assim, mesmo com o tempo computacional reduzido, tem como desvantagem o desaparecimento das

informações contidas nas funções de ondas do caroço que foram substituídas, prejudicando alguns parâmetros a serem obtidos^{37,38}.

O segundo método é o chamado Projector Augmented Wave (PAW), que conceitualmente foi desenvolvido com a combinação de pseudopotenciais e o método de ondas planas acrescidas linearizadas³⁸. O PAW auxilia na descrição do comportamento oscilatório observado nas regiões do caroço através da divisão do espaço em esferas de acréscimo centradas em núcleos atômicos. Dentro destas esferas, as funções de onda são tratadas semelhantes às ondas atômicas parciais e em regiões externas destas esferas, de ligações, define-se outro tipo de função. O método é justificado pela abordagem precisa, de menor esforço computacional e pela versatilidade na descrição de diversos materiais (materiais ricos em carbono, semicondutores, metais e outros) com aceitável precisão³⁸.

Usualmente, para a solução das equações de Kohn-Sham utiliza-se método do campo auto consistente (SCF); nele, as equações de autovalores KS são resolvidas por um Hamiltoniano aproximado. Os estados KS obtidos resultam em uma densidade eletrônica que pode ser utilizada para obtenção de um novo Hamiltoniano aproximado melhorado, e posteriormente, os estados podem ser novamente calculados. O procedimento será repetido até que a mudança de dois Hamiltonianos consecutivos seja insignificante, momento em que obteremos um sistema auto-consistente^{35,39}.

1.3 A Função Trabalho

A função trabalho, Φ , é uma das propriedades eletrônicas de maior relevância obtida de uma superfície cristalina;⁴⁰⁻⁴³ quantidade positiva, fundamentalmente é definida como a energia mínima necessária para ejetar um elétron do bulk sólido para o vácuo.^{42,43} Para uma superfície metálica, a propriedade será igual a diferença entre a energia de Fermi, E_F , e um ponto suficientemente longe da superfície, Φ_{vac} , como exposto na **Equação 22**.

$$\Phi = \Phi_{vac} - E_F \quad 22$$

Computacionalmente, pode-se obter a função trabalho através da curva do potencial eletrostático na direção z do sistema; onde há convergência bem definida na região do vácuo. Para sistemas de adsorção, mais que a medida da

função trabalho, Φ , é interessante analisar a diferença de função trabalho, $\Delta\Phi$, que dará informações sobre a reorganização das cargas eletrônicas com o processo de interação entre o adsorbato e a superfície.⁴⁴

Deste modo, a variação de função trabalho pode ser usada para estimar a direção e a extensão da transferência de carga no sistema de adsorção, e o fenômeno é geralmente ligado à modificação do dipolo da superfície devido ao adsorbato.⁴⁴ Wigner e Bardeen, propõem equação para obtenção da função trabalho, através de interpretação desta função relacionada a barreira de dipolo, D , da superfície e o potencial químico para os elétrons do bulk relativos ao potencial eletrostático médio no interior metálico, μ , como mostrado na **Equação 23**.⁴⁰

$$\Phi = -\mu + D = -\mu - \frac{ep}{\epsilon_0} \quad 23$$

Assim, a variação da função trabalho entre a superfície livre e sua respectiva superfície recoberta, para determinado metal, é determinada pela contribuição D , referente à barreira de dipolo da superfície⁴⁵, que é igual a carga elementar do elétron, e , multiplicada pela variação de momento de dipolo, p , e pelo inverso da constante dielétrica do meio, ϵ_0 .

Acredita-se que é possível premeditar se a variação da função trabalho vai ser positiva ou negativa sabendo a eletronegatividade do adsorbato em relação à superfície, isto é, observando as possíveis transferências de carga. Assim, se o adsorbato é mais eletronegativo que o substrato, carga eletrônica será transferida à camada adsorvida, resultando em uma variação positiva. Por outro lado, quando se tem um adsorbato mais eletropositivo que o substrato, se observa uma variação negativa.⁴⁰ Esta premeditação é só aproximadamente correta quando falamos de adsorções atômicas, como mostrado nos artigos de Leung et al.⁴⁰, onde se observou que a adsorção de Fe aumenta a função trabalho em $W(100)$, $W(211)$ e $W(111)$, mas diminui em $W(110)$, e Michaelides et al.⁴⁴, onde também se observou comportamento contra intuitivo com a adsorção de N em $W(100)$.

Além da transferência de carga, a redistribuição de cargas na superfície, e assim, alterações na dupla camada de dipolo, D , também podem ter origem devido aos efeitos de polarizações. Efeitos que podem acarretar resultados não esperados, já que a transferência de carga pode ser sobrecompensada pela polarização do

adsorbato, fazendo com que a variação seja negativa, quando esperávamos o resultado contrário⁴⁶.

2. OBJETIVOS

2.0 Objetivos

O projeto de pesquisa tem como objetivo principal o entendimento da REOP para o eritritol, realizada experimentalmente pelo grupo de eletrocatalise do Prof. Pablo Fernández do Instituto de Química na Universidade de Campinas (UNICAMP), através das análises dos intermediários mais abundantes e dos possíveis produtos que poderão ser obtidos destes. Assim, algumas simulações e análises foram realizadas para o alcance do objetivo final, entre elas:

1. Estabelecimento de modelos computacionais adequados para representar as diferentes superfícies possíveis dos eletrodos de platina;
2. Processos de adsorção molecular e dissociativa dos intermediários reacionais da eletrooxidação do eritritol nas superfícies de platina. Isto permite a exploração da estabilidade do sistema e o entendimento da seletividade dos catalisadores, com o intuito de favorecer caminhos específicos de reação. Além da investigação da influência na energia de adsorção com a adição de correções de dispersão (vdW) (funcional PBE-D3) e da solvatação implícita (modelo VASPsol) nos modelos de solvatação construídos.
3. Investigação tanto das propriedades eletrônicas, como das mudanças de densidade de carga eletrônica. Exploração de como a adsorção pode influenciar na mudança de momento de dipolo e assim, na função trabalho da superfície.

3. METODOLOGIA COMPUTACIONAL

3.0 Metodologia Computacional

3.1 Metodologia Geral

O pacote *VASP*, *Vienna Ab Initio Simulation Package*, é ideal para modelagem de materiais de escala atômica, cálculo de estrutura eletrônica e dinâmica molecular mecânico quântica. O programa obtém solução aproximada da equação de Schrödinger de múltiplos corpos com a teoria de funcional de densidade (DFT) e condições periódicas de contorno, através da resolução das equações de Kohn-Sham.⁴⁷ No presente trabalho, utilizou-se o método PAW e os potenciais de aproximação do gradiente generalizado (GGA), com Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE).

Para determinação da energia de corte necessária para a expansão das ondas planas, foram realizados testes de convergência com o critério mínimo de 10^{-4} eV por átomo. A zona de Brillouin foi amostrada seguindo os métodos propostos por Monkhorst-Pack, de modo a obter a energia total dos sistemas periódicos. Assim, uma avaliação preliminar do número de pontos 'k' necessários para a descrição adequada da estrutura cristalina das superfícies e das propriedades eletrônicas foi realizada; adicionalmente correções de Blöchl foram utilizadas.

O algoritmo de gradiente conjugado (CG) foi usado para a relaxação dos íons em seu estado fundamental^{48,49}. As ocupâncias parciais das funções de onda foram determinadas pelo método de Methfessel-Paxton (MP), considerando a largura (sigma) adequada para cada tipo de sistema. Os derivados isolados foram calculados utilizando o método de Gaussian.

O trabalho teve diversas etapas; depois de obtido o parâmetro de rede, fizeram-se estudos sobre o número de camadas necessário para a convergência das três superfícies diferentes e sobre os tamanhos de célula e vácuo necessários para a descrição apropriada dos sistemas de adsorção. As relaxações foram feitas para as superfícies isoladas, para os sistemas de adsorção e para os derivados isolados; após a obtenção das frequências vibracionais, cálculos estáticos foram realizados para obter o valor da energia. Correções relacionadas ao ponto zero de energia e entropia foram aplicadas. Os fenômenos de dispersão e solvatação foram explorados para essas geometrias pré-otimizadas no vácuo, para melhorar a descrição das interações de longo alcance e também, para a simulação mais

adequada do meio reacional. Os métodos computacionais são apresentados mais detalhadamente nos tópicos que seguem.

3.2 Pré Modelagem das Superfícies e Sistemas

Foram realizados testes para a definição do valor da energia de corte, do parâmetro de rede e da melhor forma para a construção das superfícies. Cálculos sucessivos foram realizados com diferentes valores para energia de corte, de modo que ao se traçar energia do sistema versus energia de corte, pôde-se obter um valor ótimo para a realização dos cálculos posteriores. Assim, a energia de corte obtida para a expansão do conjunto das funções de bases de ondas planas foi de 400 eV, o que possibilitou convergência da energia do bulk em 10^{-6} eV/átomo.

Para a obtenção do parâmetro de rede, fizeram-se cálculos modificando o volume da célula unitária de platina, com variação de 0,01Å no parâmetro de rede, utilizando a energia de corte obtida anteriormente. A integração da zona de Brillouin foi realizada utilizando um grid 12x12x12 nesta simulação.

Outros testes anteriores à modelagem, como as obtenções do número de pontos k, número de camadas, tamanho da área da célula e tamanho do vácuo, foram realizados visando a melhor descrição do sistema e uso das máquinas. Fizeram-se otimizações com diferentes pontos k, e deste modo, concluiu-se que um mesh de 3x3x1 seria o melhor para o estudo estrutural. Para a obtenção do melhor número de camadas para as superfícies, fizeram-se cálculos utilizando células 2x2 com diferentes números de camadas, variando de 3 a 12; assim, curvas de energia versus número de camadas foram traçadas e os melhores valores para as descrições foram obtidos.

O software VASP trabalha com condições periódicas de contorno e, deste modo, as superfícies devem ser simuladas de modo que a área superficial seja grande o suficiente para que os adsorbatos de células unitárias adjacentes não interajam e que o vácuo, na direção perpendicular à superfície (eixo z), seja grande o suficiente para as duas superfícies, do sistema, serem independentes. O estudo foi feito utilizando base de literaturas anteriores^{4,5}, que utilizaram adsorbatos similares, e através de cálculos que variaram os tamanhos das áreas. A conclusão sobre o tamanho do vácuo pôde ser feita do mesmo jeito e através das análises de curva do potencial eletrostático. Os próximos cálculos foram feitos com energia de corte igual

a 450 eV; o parâmetro teve que ser ajustado devido à adição de novos átomos. O esquema geral é apresentado, por diagrama, na **Figura 3**.

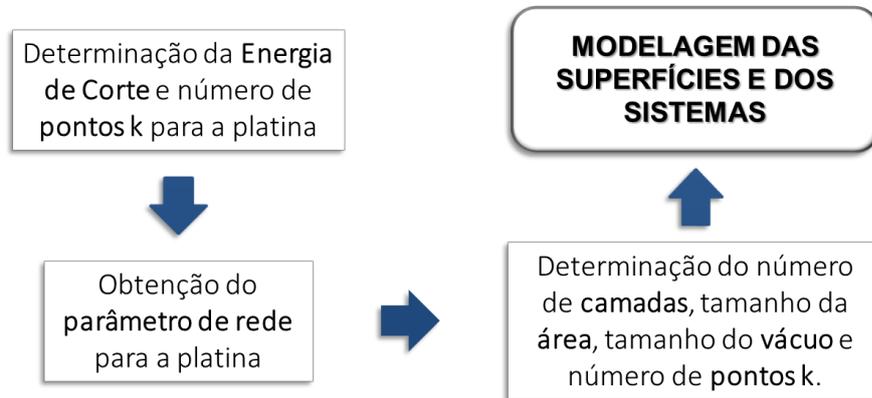


Figura 3. Esquema contendo resumo dos passos realizados anteriormente às modelagens de sistemas e superfícies.

3.3 Modelagem das Superfícies de Platina no vácuo

Foram contruídas três diferentes superfícies, monocristalinas e sem defeitos, de platina, com índices de Miller (111), (100) e (110). Diante do passo de pré-modelagem para a área necessária para boa descrição dos sistemas, seguiu-se as seguintes construções; a superfície Pt(111) teve tamanho de célula 4x4, a Pt(100) 4x5 e a Pt(110) 3x5. Além disso, as superfícies foram construídas com 5, 6 e 5 camadas atômicas, respectivamente, sendo que as duas camadas mais internas foram mantidas fixas para a simulação de um bulk; todas com 20 Å de vácuo.

Uma correção de dipolo foi adicionada ao longo da direção normal a superfície, com efeito no potencial eletrostático do sistema, para garantir que ocorra convergência na distância de vácuo inserida. O critério de convergência utilizado para as forças de Hellmann-Feynman foi de -0,01 eV/átomo e para a energia eletrônica de 10^{-6} eV. A zona de Brillouin foi amostrada por um *mesh* de 3x3x1 pontos k gerado pelo método de Monkhorst-Pack. Após as otimizações, cálculos com as superfícies totalmente fixas foram realizados; neste tipo de cálculo, chamado estático, faz-se uma relaxação eletrônica adicional sem nenhum passo iônico, mas com um *grid* maior, utilizou-se 6x6x1 pontos k (testes de convergência de pontos k foram realizados para a escolha). Os cálculos estáticos são também necessários para as análises de PDOS e cargas Bader, já que, fornecem uma descrição

eletrônica mais confiável e os arquivos contendo o total de densidade de carga necessários para as análises.

3.4 Modelagem dos Derivados Isolados e dos Sistemas de Adsorção no vácuo

Decidiu-se focar o trabalho nos cinco possíveis derivados de dupla desidrogenação do eritritol, para o estudo da reação REOP; um esquema contendo todos estes derivados aproximados à superfície de platina, para facilitar a visualização do problema, é apresentado na **Figura 4**.

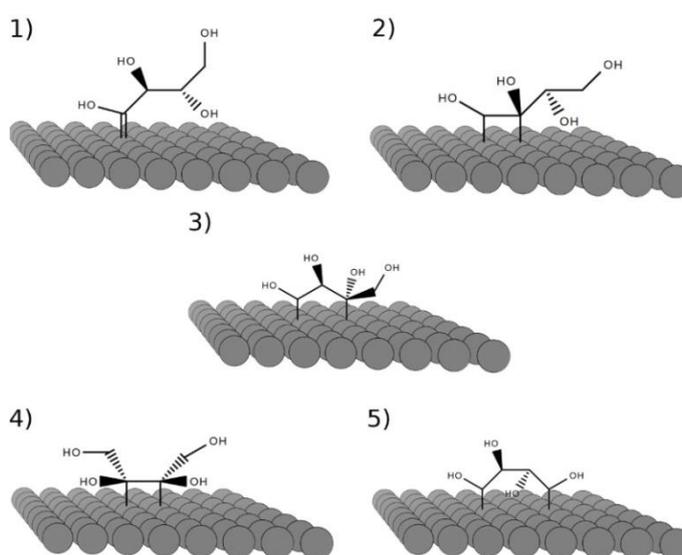


Figura 4. Esquema generalizado contendo as estruturas dos cinco derivados de dupla desidrogenação, numerados de acordo, adsorvidos em uma camada da superfície Pt(111).

Cálculos de otimização e estáticos foram realizados para os derivados isolados, para o Eritritol e para o gás hidrogênio; as moléculas foram construídas em uma caixa não simétrica, com tamanho 20x21x19 Å, com critério de convergência de -0,01 eV/átomo e de 10^{-6} eV, para as forças e para a energia eletrônica, respectivamente. Apenas um ponto k foi utilizado e um *smearing* de Methfessel-Paxton de 0.01 eV foi empregado para os cálculos.

A obtenção da geometria de partida para o gás hidrogênio, H₂, foi feita traçando uma curva de energia versus distância de ligação H-H, através de cálculos *single-point* variando a distância em 0,01Å. Já para o Eritritol, fez-se um estudo simples conformacional, com funcional B3LYP e base 6-311G, no *software*

*Gaussian*⁵⁰, onde dois diedros, C-C-C-C e O-C₍₁₎-C₍₂₎-O, foram escolhidos para serem fixos e tiveram seus ângulos variando em 10° para cada otimização; a análise resultou em uma superfície potencial, onde uma das estruturas dos mínimos energéticos foi usada como geometria inicial para a otimização estrutural.

Para a modelagem dos sistemas de adsorção, os derivados foram aproximados às três superfícies de Platina diferentes já relaxadas, criando assim quinze sistemas de adsorção diferentes. Em todos os sistemas, apenas as duas camadas mais internas da superfície foram mantidas fixas. Assim como os derivados isolados, utilizou-se critério de convergência -0,01 eV/átomo e 10⁻⁶ eV, para as forças e para a energia eletrônica, respectivamente. Um mesh de 3x3x1 pontos K e um *smearing* de 0.01 eV foram empregados. Correções de dipolos foram adicionadas e, após as relaxações, cálculos estáticos foram feitos com 6x6x1 pontos k (similarmente às superfícies). O esquema da metodologia de otimização, cálculos estáticos e infravermelho, é apresentado, na forma de diagrama, na **Figura 5**.

Além das análises de PDOS, diferenças de densidade de carga e cargas Bader, foram feitas análises das vibrações no Infravermelho para todos os sistemas no vácuo e análises da energia eletrostática no eixo z. As estruturas e análises foram realizadas com auxílio dos softwares *Avogadro*⁵¹, *VESTA*⁵² e *ChemCraft*⁵³.

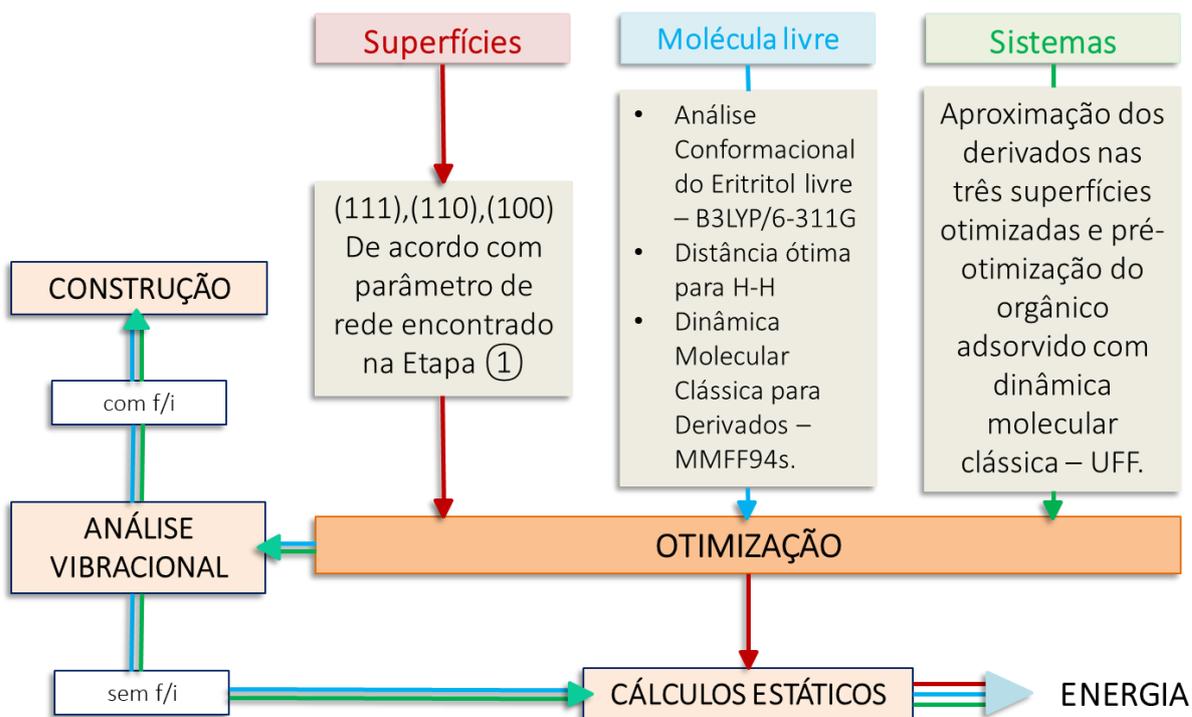


Figura 5. Diagrama resumindo os passos computacionais realizados para as modelagens de superfícies, sistemas de adsorção e moléculas isoladas.

3.5 Análise de Infravermelho

Visando atestar se os sistemas são mínimos de energias e se estão devidamente convergidos, empregaram-se cálculos de frequências vibracionais no infravermelho para os sistemas e os derivados isolados. Além disso, a análise se fez necessária para as correções energéticas; as expressões das correções utilizam os valores calculados das frequências vibracionais.⁵⁴

É sabido que a grande vantagem da técnica de espectroscopia de Infravermelho é sua aplicabilidade na caracterização de muitos compostos químicos, em diversos estados físicos. Assim, ela é descrita como flexível, rápida e muito relevante para o ambiente laboratorial e industrial. Pode-se obter dados estruturais dos sistemas analisados pois a técnica fornece dados sobre a energia potencial superficial vizinha à posição de equilíbrio.^{55,56}

A única dificuldade da análise está na identificação correta de todas as partes do espectro; a técnica é útil para descobrir a identidade de um composto puro, já que o espectro se apresenta como uma fingerprint e pode ser localizado na literatura, e para a identificação dos grupos funcionais, para casos onde o composto

analisado não possui um espectro de referência⁵⁶. Os métodos computacionais ajudam a solucionar as limitações da técnica; através de cálculos DFT, podem-se obter os valores das frequências vibracionais com um erro próximo de 10% e a designação de todos os modos vibracionais.

Para estes cálculos, permitiu-se que os átomos dos derivados adsorvidos vibrassem, enquanto os átomos da superfície, em sua maioria, foram mantidos fixos; apenas aqueles que estavam diretamente envolvidos na adsorção, isto é, ligados aos carbonos ou próximos aos oxigênios, ficaram livres para vibrar. Foi utilizado um critério de convergência energético maior, de 10^{-8} eV, e uma constante escalonar para as forças de 0.015 (tag POTIM).

As análises dos sistemas em vácuo foram feitas através da teoria de perturbação do funcional de densidade auto-consistente (DFPT); uma técnica poderosa que oferece um caminho mais direto para o estabelecimento do espectro de infravermelho.^{57,58,59} Como a absorção no infravermelho é uma quantidade que pode ser obtida como uma derivativa da densidade em relação à uma variação pequena de potencial aplicada no sistema, emprega-se uma adição de potencial de perturbação ao sistema usando DFT empregando a fórmula de Gianozzi & Baroni.^{59,58}

Uma vantagem do uso do DFPT é a possibilidade do cálculo das intensidades vibracionais através da obtenção da matriz das cargas efetivas de Born (BEC), que está relacionada às mudanças nas polarizabilidades dos átomos devido à um campo elétrico externo.⁵⁷

A ferramenta DFPT não se dispõe para sistemas com dispersão; assim, para estes, foram feitos cálculos através da aproximação harmônica utilizando o método de diferenças finitas para obtenção da matriz Hessiana.⁵⁴ Os cálculos com os sistemas com solvatação implícita se mostraram muito pesados, assim, não se aplicou a análise de infravermelho nem as correções de ZPE e entropia.

3.6 Energia de Adsorção

As energias de adsorção foram calculadas de dois modos, utilizando duas referências diferentes, e assim, durante esta dissertação, os resultados obtidos através da **Equação 25** serão nomeados como referência 1 e aqueles que foram calculados de acordo com a **Equação 26**, serão nomeados como referência 2.

Enquanto na **Equação 24**, temos os derivados isolados como referência, na **Equação 25**, temos o eritritol e o gás hidrogênio. $E_{\text{superfície+derivado}}$, $E_{\text{superfície}}$, E_{derivado} , $E_{\text{eritritol}}$ e E_{H_2} são as energias eletrônicas calculadas para os sistemas, as superfícies livres, os derivados livres, o eritritol e o H_2 livres, respectivamente

$$\Delta E_{\text{ads}} = E_{\text{superfície+derivado}} - (E_{\text{superfície}} + E_{\text{derivado}}) \quad 24$$

$$\Delta E_{\text{ads}} = E_{\text{superfície+derivado}} - (E_{\text{superfície}} + E_{\text{eritritol}} - E_{\text{H}_2}) \quad 25$$

As energias de adsorção calculadas estão diretamente relacionadas às reatividades das superfícies e, a partir delas, pode-se observar tendências e as estabilidades relativas dos intermediários⁶⁰. A escolha da referência influencia diretamente nas tendências, enquanto a **Equação 24** mostra a reatividade quanto ao derivado livre, já passada a etapa de desidrogenação, a **Equação 25** aborda a reatividade quanto à molécula do polioliol neutra.

3.6.1 Correções do Ponto de Zero (ZPE) de Energia e da Entropia

Com as correções de zero ponto de energia (ZPE) e de entropia, pode-se obter uma aproximação razoável da variação de energia livre de adsorção, ΔG , com os resultados obtidos dos cálculos de DFT, através da expressão apresentada na **Equação 26**, a seguir.⁵⁴

$$\Delta G = \Delta E + \Delta E_{\text{ZPE}} - T\Delta S \quad 26$$

As correções foram calculadas para os sistemas levando em consideração apenas os átomos do derivado adsorvido; as mudanças na energia livre devido aos átomos da superfície foram negligenciadas. Assim, calculou-se a diferença destas correções para os derivados livres e adsorvidos, ΔE_{ZPE} e ΔS ; a correção de ZPE é igual a metade da soma de todas as vibrações calculadas, enquanto a entropia vibracional foi calculada utilizando relação derivadas da mecânica estatística; ambas são apresentadas abaixo, nas **Equações 27 e 28**.⁵⁴

$$E_{\text{ZPE}} = \sum_i \frac{1}{2} h \nu_i. \quad 27$$

$$S_{vib} = R \sum_i \left(\frac{\theta_i}{T} - \ln \left[1 - e^{-\frac{\theta_i}{T}} \right] \right) \quad 28$$

Onde, θ_i é igual a $h \nu_i / k_B$, sendo R igual a constante dos gases, h a constante de Planck, k_B a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta (298K) e ν_i a frequência vibracional.⁵⁴

3.7 Sistemas com Difusão (DFT-D3) e Solvente Implícito.

Os experimentos reais da REOP são conduzidos em uma célula eletroquímica à temperatura ambiente, com eletrodos metálicos banhados em algum eletrólito e recebendo uma diferença de potencial durante todo o processo. Assim, um entendimento da estrutura e das propriedades da interface metal-eletrólito, além da descrição atômica do eletrodo metálico e do eletrólito serão de grande importância para o estudo de sistemas de eletrocatalise.^{30,61}

Para a simulação da natureza do eletrólito empregado na célula eletroquímica, pode-se implementar métodos de solvatação; onde podem-se citar os chamados implícito e explícito. Na abordagem explícita, as moléculas dos solventes são construídas juntamente com o sistema e assim, há uma grande demanda de tempo de máquina, principalmente para a etapa de relaxação, já que o número de átomos descritos serão maiores.⁶¹ Como as simulações ocorrem para sistemas de 91 a 136 átomos, a solvatação explícita é inviável e o método implícito se apresenta como a melhor alternativa.

Na abordagem implícita de solvatação, o solvente é tratado como contínuo, isto é, o derivado adsorvido e a superfície serão imersos em um dielétrico contínuo que descreve, neste caso, a água.^{62,63,64} Os cálculos foram feitos utilizando as geometrias previamente otimizadas em vácuo, as superfícies foram mantidas inteiramente fixas para o custo computacional ser menor; apenas os átomos dos derivados puderam relaxar.

Utilizou-se o modelo de solvatação implícita VASPsol^{62,63,64}, que descreve o efeito eletrostático, de cavitação e dispersão no código VASP. Os parâmetros relacionados ao método, como constante dielétrica, largura da cavidade dielétrica e densidade de carga de corte, foram ajustados para a água. Os critérios foram os mesmos que os sistemas em vácuo, com critério de convergência -0,01 eV/átomo e 10^{-6} eV, para as forças e para a energia eletrônica, respectivamente.

Para a descrição correta das interfaces nos sistemas de adsorção, é necessário levar em consideração as interações de dispersão a longo alcance. Assim, no presente trabalho, empregou-se o método D3 de Grimme para a descrição correta das interações de van der Waals (a fundamentação teórica pode ser vista na introdução do presente trabalho). Assim como nos sistemas solvatados, os cálculos partiram dos sistemas previamente otimizados no vácuo e apenas os átomos dos derivados puderam relaxar. Os critérios foram os mesmos que os sistemas em vácuo, com critério de convergência $-0,01$ eV/átomo e 10^{-6} eV, para as forças e para a energia eletrônica, respectivamente.

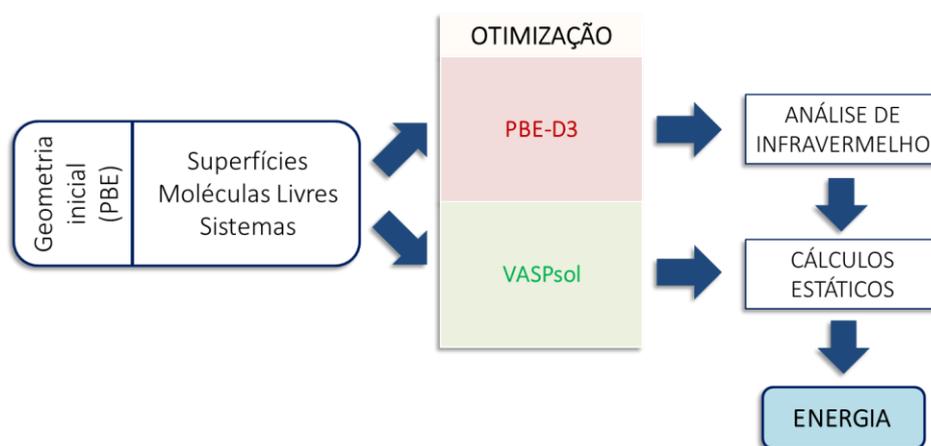


Figura 6. Esquema contendo a adição de correção de van der Waals e solvatação implícita nos sistemas e os passos para obtenção da energia.

3.8 Diferença de densidade de carga

Com as aproximações dos derivados às superfícies, ocorrem rearranjos nas distribuições eletrônicas de alguns átomos devido às adsorções; observam-se efeitos pronunciados principalmente para os átomos envolvidos nas novas interações e em sua vizinhança, o contrário ocorre para os átomos mais afastados.

A análise de diferença de densidade de carga vem como uma ferramenta qualitativa importante para o entendimento dos sistemas de adsorção. Ela é feita através da subtração nas distribuições eletrônicas de um sistema, $\rho(\text{sistema})$, das distribuições das superfícies isoladas, $\rho(\text{superfície})$, e dos derivados livres, $\rho(\text{derivado})$, como mostrado na **Equação 29**. Assim, constroem-se as isosuperfícies, que são superfícies limites nas quais os valores de densidade de carga são constantes para o volume contido; estas possuem unidade inversa do volume e, neste caso, têm ordem de 0,003 Bohr³.

$$\Delta\rho(xyz) = \rho(\text{sistema}) - \rho(\text{derivado}) - \rho(\text{superfície}) \quad 29$$

3.9 Cargas Bader

A análise das contribuições de cargas por átomos individuais em um material pode fornecer informações importantes sobre as propriedades do material, sobre interações intermoleculares e sobre a dificuldade da remoção de carga de um átomo, por exemplo.^{65,66} Como as cargas atômicas em moléculas e sólidos não são observáveis na teoria mecânica quântica e assim, não são definidas⁶⁷, Richard Bader, da Universidade de McMaster, desenvolveu um método aplicável para análise quantitativa de carga de um sistema molecular.⁶⁶

No método, as moléculas são subdivididas em volumes atômicos, de modo que o fluxo do gradiente da densidade eletrônica sobre as superfícies interatômicas desaparece em todos os pontos das superfícies, $\nabla\rho(\vec{r}) \times \hat{n} = 0$, sendo $\rho(\vec{r})$ a densidade eletrônica, e \hat{n} o vetor perpendicular à superfície interatômica. A definição de Bader sobre a carga envolvida no volume de Bader se apresenta como uma boa aproximação da carga eletrônica total de um átomo; a carga é interpretada como uma integral sobre estes volumes^{68,69}.

Explorou-se a análise de cargas Bader para todos os átomos dos sistemas, mas principalmente, para os átomos de carbono, oxigênio e platina envolvidos diretamente nas adsorções; deste modo, conseguiu-se investigar possíveis transferências de cargas presentes nos sistemas, o que complementa a análise qualitativa de diferença de densidade carga.⁷⁰

3.10 Perfil do Potencial Eletrostático

A partir do potencial eletrostático obtido por cálculos de primeiros princípios, fizeram-se análises deste potencial sobre o eixo z de todos os sistemas e superfícies livres. Através destas análises, é possível obter as funções trabalhos tanto dos intermediários como das superfícies livres, além das variações destes parâmetros depois das adsorções.

A diferença entre a função trabalho da superfície com derivado e da superfície livre pode ajudar no entendimento dos rearranjos das densidades eletrônicas, onde um valor negativo indica doação eletrônica do derivado à superfície e efeito de retrodoação menor pronunciado, já um valor positivo, indica uma retrodoação bastante pronunciada. Além disso, através do gráfico de potencial eletrostático versus eixo z, pode-se atestar sobre a convergência dos sistemas e se o tamanho do vácuo é realmente suficiente para a descrição correta dos intermediários.^{31,70}

3.11 A variação da Função Trabalho e a Variação do Momento de Dipolo de Superfície

Para investigar mais a fundo como as adsorções alteram a estrutura eletrônica da superfície, em particular, a propriedade de função trabalho, Φ , analisou-se a ocorrência da redistribuição da densidade eletrônica com a aproximação do orgânico ao substrato, através das variações do momento de dipolo de superfície, μ .

Na literatura^{40,44,71}, encontra-se modelo que relaciona a variação do momento de dipolo de superfície, com a distribuição da densidade de carga.

Primeiramente, obtém-se a média planar da diferença da densidade eletrônica total, a partir da **Equação 30**; onde $\Delta\rho(xyz)$ é a diferença da densidade

eletrônica total, descrita no Item 3.9, a e b são os limites de integração para os vetores de rede da superfície e A é a área do *slab*.

$$\Delta\rho(z) = \frac{1}{A} \int_0^a dx \int_0^b \Delta\rho(xyz) dy \quad 30$$

Para a obtenção da variação do momento de dipolo de superfície, $\Delta\mu$, relaciona-se o termo à redistribuição da densidade eletrônica; ele será igual a integral do termo $\Delta\rho(z)$ multiplicado pela distância z, como mostrado na **Equação 31**, a seguir. Nesta, os limites de integração z_c e z_0 , são referentes ao centro de massa do sistema e o ponto médio na região de vácuo.

$$\Delta\mu = \int_{z_c}^{z_0} n(z) dz = \int_{z_c}^{z_0} z \Delta\rho(z) dz \quad 31$$

A investigação é feita através de gráficos contendo a densidade de momento de dipolo $n(z)$ em função da posição z, em Å; onde as características das curvas irão indicar contribuições dos efeitos de eletronegatividade e/ou efeitos de polarizabilidade.

3.12 Densidade de Estados Projetada Átomo por Átomo

O estudo dos estados eletrônicos dos sólidos encontra desafios em relação à quantidade de átomos encontrados nas estruturas. Uma aproximação frequentemente utilizada para moléculas pequenas se dá através da combinação das funções de ondas atômicas formando funções de ondas moleculares; este método é chamado de Combinação Linear dos Orbitais Atômicos (LCAO) e pode ser aplicado em sólidos (modelo *tight binding*).^{72,73}

Segundo o método, em um sistema de N átomos, se observará N orbitais moleculares, e com maiores valores de N, menores diferenças de energias entre os orbitais moleculares serão observadas. Quando a aproximação é aplicada em cadeias cristalinas, com N podendo chegar a 10^{16} átomos, haverá um número muito grande de níveis energéticos com variações de energia mínimas (no caso de $N=10^{16}$, a separação média dos níveis seria de 10^{-35} J); considera-se os níveis energéticos como uma série contínua de energia, e assim, se introduz o conceito de bandas em sólidos.^{72,74}

Para a explicação da natureza das interações presentes nos sistemas de adsorção, foram feitas análises de Densidade de Estados Projetada átomo por átomo (PDOS); trata-se do cálculo do número de estados por faixa de energia, representando a distribuição eletrônica dos átomos, em direções ou bandas específicas. A utilização dessa análise é uma importante ferramenta para a criação de modelos de ligação na superfície de determinado material. Os resultados de PDOS são tratados de forma qualitativa, já que os resultados são afetados de acordo com os parâmetros utilizados na modelagem.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.0 Resultados e Discussões

4.1. Pré Modelagem

4.1.1 Determinação da Energia de corte e do Parâmetro de Rede da platina

Através de cálculos sucessivos com diferentes energias de corte, obteve-se que melhor valor para efetuar as modelagens para a platina seria de 400 eV. A partir deste resultado, efetuaram-se, em seguida, minimizações sucessivas variando-se o volume da célula unitária do tipo fcc para o metal. Ao traçar um gráfico de energia versus parâmetro de rede, obtém-se uma curva (**Figura 7**); através do ajuste polinomial adequado, no caso de terceiro grau, e da derivação desta curva, determina-se o valor do parâmetro de rede ótimo, já que assim, se obtém o ponto de mínimo da curva. O resultado obtido foi de 3,967 Å, com diferença de 1,1% em relação ao parâmetro de rede encontrado na literatura (3,924 Å)⁷⁵. Os cálculos posteriores foram realizados com este valor obtido e energia de corte de 450 eV, ajustada devido à inclusão de orgânicos com oxigênio nos sistemas.

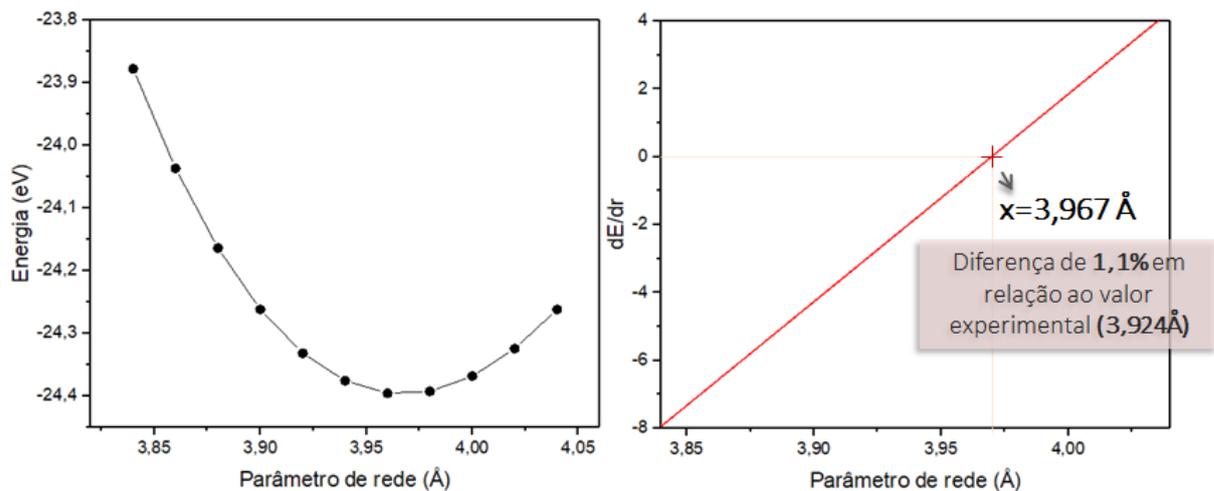


Figura 7. Curva relacionando energia do bulk de Platina com o parâmetro de rede (à esquerda) e sua derivada (à direita).

4.1.2 Determinação do Número de Camadas

Para a determinação do número de camadas, além do embasamento prévio baseado em artigos passados^{1,4,30,70}, fizeram-se cálculos com diferentes quantidades de camadas (de N=3 a N=11), para as três superfícies, Pt(100), Pt(111) e Pt(110), com célula unitária 2x2. Traçaram-se curvas de variação de energia superficial em J/m², em relação à superfície de 11 camadas, versus número de camadas; para a determinação do número de camadas ideal, usou-se o critério de uma variação de no máximo 0,02 J/m² de diferença. Assim, encontrou-se que a superfície Pt(111) deveria ter 5 camadas, a Pt(100) 6 camadas e a Pt(110) 5 camadas; deste modo, todas as superfícies ficaram com número de camadas próximos, espessura do *slab* com no máximo 4,3 Å de diferença e energias dentro do critério. Os resultados obtidos para tais conclusões, são apresentados na **Tabela 1** e na **Figura 8**.

Tabela 1. Variações de energia de superfície em relação à superfície de 11 camadas, em J/m², para superfície Pt(hkl), de célula com tamanho 2x2 e com diferentes números de camadas.

N	$E_{Pt(111)}$	$\Delta E_{Pt(111)}$	$E_{Pt(100)}$		$E_{Pt(110)}$	$\Delta E_{Pt(110)}$
				$\Delta E_{Pt(100)}$		
(J/m ²)						
3	1,55	0,05	1,88	0,01	2,04	0,02
4	1,47	-0,03	1,85	-0,02	2,00	-0,01
5	1,52	0,02	1,85	-0,02	2,01	0,00
6	1,50	0,01	1,86	-0,01	2,03	0,02
7	1,50	0,01	1,87	0,01	2,01	0,00
8	1,51	0,01	1,87	0,01	2,02	0,01
9	1,49	-0,01	1,87	0,01	2,01	0,00
10	1,50	0,00	1,87	0,00	2,01	0,00
11	1,50	0,00	1,87	0,00	2,02	0,00

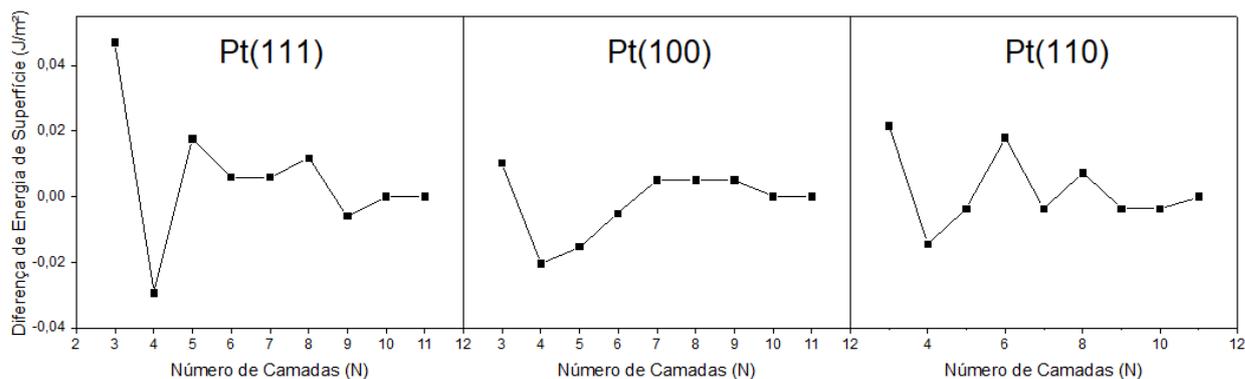


Figura 8. Gráficos contendo os valores de variação de diferença de energia de superfície, em relação à superfície de 11 camadas, para superfícies de 3 a 11 camadas. Em cima do gráfico, há indicação da superfície em questão.

4.1.3 Determinação da Área e Tamanho do Vácuo

Assim como anteriormente, baseou-se em artigos passados^{1,4,30,70} e fizeram-se cálculos sucessivos para a determinação da área e do tamanho de vácuo ideais. As análises foram feitas através dos valores energéticos destes cálculos e também de modo a se ter um número próximo de átomos nas camadas das superfícies, além da área em Å². Obteve-se célula de tamanho 4x4 para a Pt(111), 4x5 para a Pt(100) e 3x5 para a Pt(110), com 16, 20 e 15 átomos, em cada camada, respectivamente, dando uma cobertura entre 0,05 e 0,07 ML (monocamada). As áreas encontradas foram de 157,36 Å², 166,91 Å² e 109,03 Å², para Pt(100), Pt(110) e Pt(111), respectivamente, onde todas possuem uma dimensão com comprimento perto de 14 Å, no caso de Pt(111) a diagonal maior, e vácuo de 20 Å para todas as superfícies.

Os estudos de vácuo são apresentados na **Tabela 2** e na **Figura 9**. Na tabela, observam-se os valores energéticos obtidos para um mesmo sistema de adsorção, porém com diferentes valores de vácuo, já na figura, a curva de potencial eletrostático é exposta, visando a confirmação da obtenção de um sistema apropriado com 20Å de vácuo.

Tabela 2. Valores de energia do sistema de acordo com o tamanho de vácuo empregado.

Tamanho do vácuo (Å)	Energia (eV)
10	-86186,16
15	-543,57
20	-543,59
25	-543,61

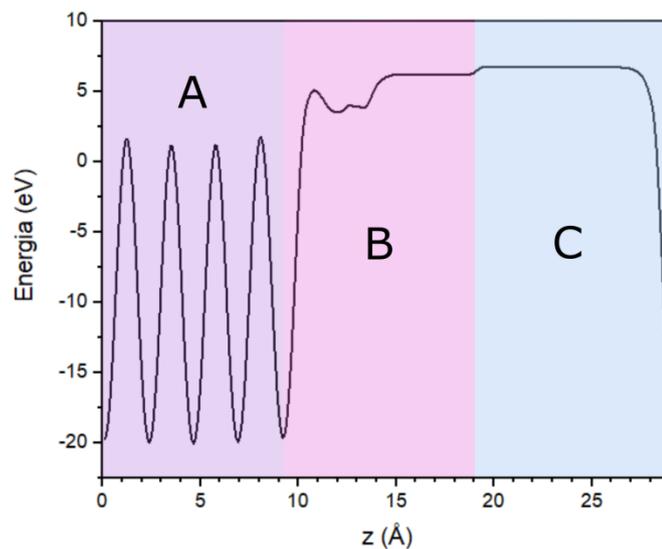


Figura 9. Curva eletrostática de um sistema de derivado de Eritritol na superfície de Pt(111) com 20Å de vácuo. Três áreas são destacadas: área A, referente às camadas atômicas de platina, em B, o vácuo referente à superfície com o adsorbato e em C, o vácuo referente à superfície livre de Platina.

Pelos resultados expostos na **Tabela 2**, observa-se que 10Å seria um tamanho insuficiente e que a partir de 15Å obteríamos uma descrição mais correta do sistema. Na **Figura 9**, podemos confirmar se o tamanho de 20Å é realmente ideal; observam-se três áreas distintas na curva, a primeira, A, corresponde às camadas atômicas de platina da superfície Pt(111), a segunda, B, se refere ao vácuo da superfície com o adsorbato, e por fim, a terceira, C, corresponde ao vácuo da superfície livre. É importante notar que as áreas dos dois diferentes vácuos são distintas e estão bem definidas, e deste modo, corrobora-se a informação de que o tamanho é satisfatório para a descrição correta do sistema.

4.1.4 Determinação do Número de Pontos K

A determinação do número de pontos K, tanto para a otimização como para os cálculos estáticos, foi feita através de cálculos sucessivos com a mudança do número de pontos K, levando em consideração do tempo de máquina e convergência. Os resultados, das análises referentes às otimizações, são apresentados na **Tabela 3**; encontrou-se que uma amostragem 3x3x1 seria satisfatória para a otimização, enquanto que para o cálculo estático, deveria se utilizar 6x6x1 pontos k.

Tabela 3. As energias de superfície encontradas, após otimizações, das superfícies estudadas para diferentes pontos k, além dos valores obtidos na literatura.

Superfície	Pontos K	Energia (eV)	Energia de superfície (J/m ²)	Literatura* (J/m ²)
Pt(111)	1x1x1	-476,59	0,84	1,48
	2x2x1	-467,28	1,52	
	3x3x1	-467,41	1,51	
	4x4x1	-467,10	1,54	
Pt(100)	1x1x1	-695,47	1,86	1,84
	2x2x1	-695,57	1,86	
	3x3x1	-695,17	1,88	
	4x4x1	-694,90	1,89	
Pt(110)	1x1x1	-414,28	2,08	1,87
	2x2x1	-416,84	1,95	
	3x3x1	-416,89	1,95	
	4x4x1	-416,84	1,95	

*os valores da literatura apresentados na Tabela foram obtidos da referência ⁷⁶ e do site apresentado no artigo.

4.2. Obtenção das Geometrias de Partida do Eritritol e H₂

Foi obtida superfície potencial para a análise conformacional do eritritol, que é apresentada na **Figura 10**. A estrutura do mínimo de energia encontrado, com diedro 1 igual a 63° e diedro 2 igual a 72°, é apresentada, assim como os diedros estudados, na **Figura 11**. A conformação do Eritritol obtida foi posteriormente utilizada como estrutura de partida para as otimizações no *software VASP*.

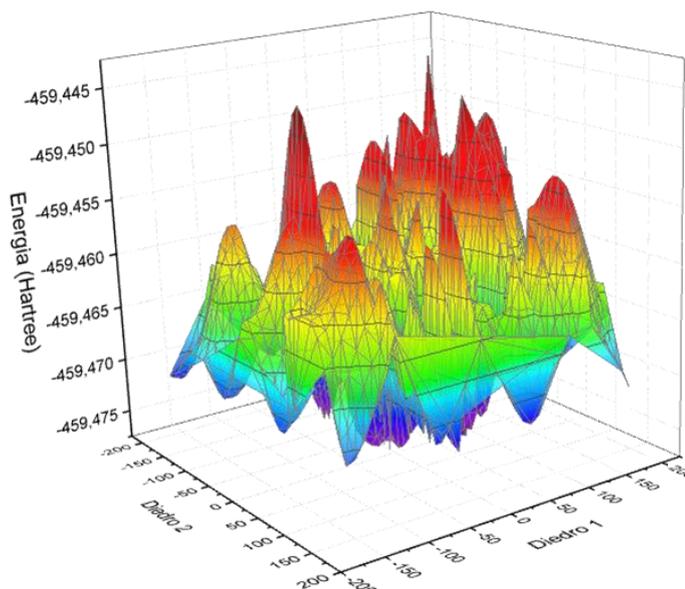


Figura 10. Superfície obtida com a análise conformacional de dois diedros do eritritol. A análise foi realizada com variação de 10° para cada diedro, com o *software Gaussian*.

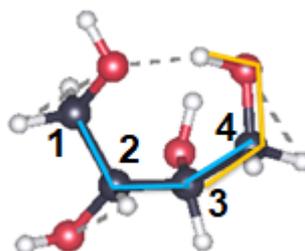


Figura 11. Estrutura do eritritol obtida. Os diedros explorados estão destacados em azul e laranja.

A curva potencial, visando obter a estrutura de partida do H_2 , obtida com cálculos *single-point*, que se diferenciavam na distância da ligação H-H, é apresentada na **Figura 12**. Obteve-se uma distância ótima de $0,729\text{\AA}$, valor com diferença de 1,6% em relação ao valor experimental de $0,741\text{\AA}$ ^{77,78}.

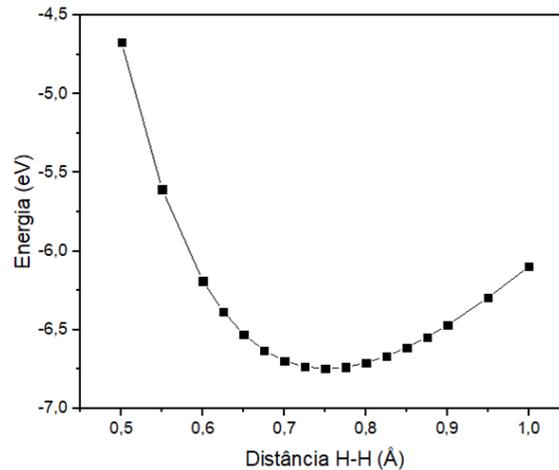


Figura 12. Curva de energia versus distância de ligação para a molécula de H₂.

4.3. Modelagem das Superfícies de Platina livres

As três diferentes superfícies foram tratadas como descrito na metodologia e as energias, E_0 , de acordo com os critérios de convergência, foram obtidas. A partir dos dados estruturais e do valor de energia obtido, é possível calcular a energia de superfície, como mostrado na **Equação 33**, sendo $E_{0,s}$ e $E_{0,bulk}$, as energias da superfície e da célula primitiva, N o número de átomos da superfície e $Area_s$ a área da superfície.

$$\gamma_{100,111,110} = (E_{0,s} - N \times E_{0,bulk}) / (2 \times Area_s) \quad 32$$

As energias superficiais se relacionam como esperado, onde $\gamma_{Pt(111)} < \gamma_{Pt(100)} < \gamma_{Pt(110)}$.^[52] E, além disso, os valores encontrados para as superfícies Pt(111), Pt(100) e Pt(110), se assemelham àqueles encontrados na literatura^[51]. Todas as energias calculadas e as áreas superficiais são encontradas na **Tabela 4**, as imagens das superfícies simuladas são apresentadas na **Figura 13**.

Tabela 4. Valores de energia e de área superficial obtidos para as superfícies de platina simuladas.

	Superfície		
	Pt(111)	Pt(100)	Pt(110)
Área Superficial (Å ²)	109,03	157,36	166,91
Energia Superficial (J/m ²)	1,50	1,85	1,93

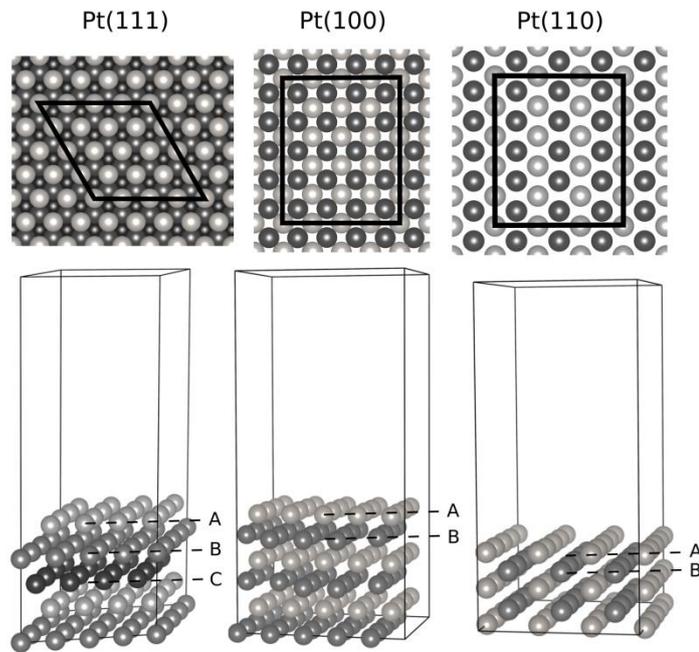


Figura 13. Visão superior e lateral, com perspectiva, das superfícies Pt(111), Pt(100) e Pt(110), da esquerda para direita. As diferentes camadas estão destacadas, de acordo com as características da superfície em questão, com tons de cinza, além das letras A, B e C; deste modo, Pt(111) tem camadas do tipo ABC e as outras duas superfícies, Pt(110) e Pt(100), têm camadas do tipo AB.

A energia superficial pode ser interpretada, de modo grosseiro, como a diferença energética entre os átomos da superfície e os átomos contidos no interior do sistema, e assim, fornece informações sobre a estabilidade da superfície em questão. Entre as superfícies analisadas, observa-se que a superfície Pt(111) é mais estável, enquanto a superfície Pt(110) é a de menor estabilidade.

Visando confirmar a obtenção de modelos computacionais adequados para as superfícies, as funções trabalho também foram calculadas e comparadas com valores teóricos³⁰ calculados com métodos similares e experimentais⁷⁹⁻⁸¹; os valores obtidos têm diferença de no máximo 0,15 eV em relação aos obtidos experimentalmente, e 0,08 eV em relação aos teóricos. Os dados são expostos na **Tabela 5**.

Tabela 5. Valores de Função Trabalho calculados para superfícies livres Pt(hkl) e valores experimentais (Exp.-lit) e teóricos (PBE-lit) de literaturas passadas, para fins comparativos.

		Superfície Livre		
		Pt(111)	Pt(100)	Pt(110)
Função Trabalho, ϕ (eV)	PBE	5,69	5,69	5,20
	PBE-lit.	5,69	5,69	5,28
	Exp.-lit.	5,70	5,82	5,35

4.4. Sistemas Adsorvidos

4.4.1 Sistemas em vácuo com e sem dispersão

As frequências vibracionais calculadas para os sistemas em vácuo, com e sem a adição da correção de vdW foram positivas, atestando que se tratavam das geometrias de sistemas de mínimo global ou local. As estruturas dos intermediários, calculadas com funcional PBE e com o funcional PBE+D3, são apresentadas nas **Figuras 14 a 19**, além das contendo as análises de diferença de densidade de carga, e nas figuras com as análises de PDOS e função trabalho. As energias de adsorção dos quinze sistemas, com as correções de ponto zero de energia e entropia, foram obtidas a partir da **Equação 25 e 26**; os valores estão listados nas **Tabelas 6 e 7** e representados na **Figura 20**. As frequências vibracionais calculadas para todos os intermediários e as moléculas neutras livres podem ser visualizadas no **Anexo I**.

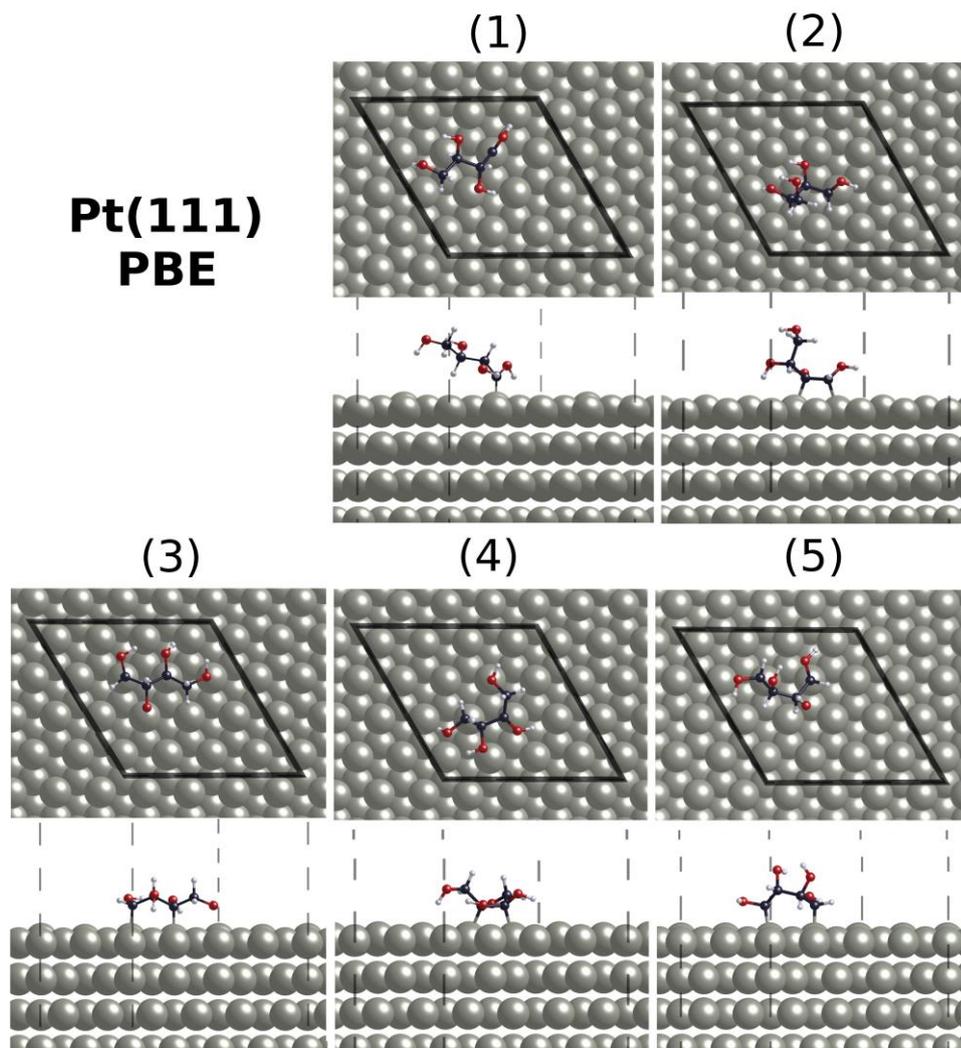


Figura 14. Estruturas, calculadas com o funcional PBE, em vácuo, nas visões superior e lateral para todos os sistemas de adsorção em Pt(111), numerados de acordo com a Figura 4.

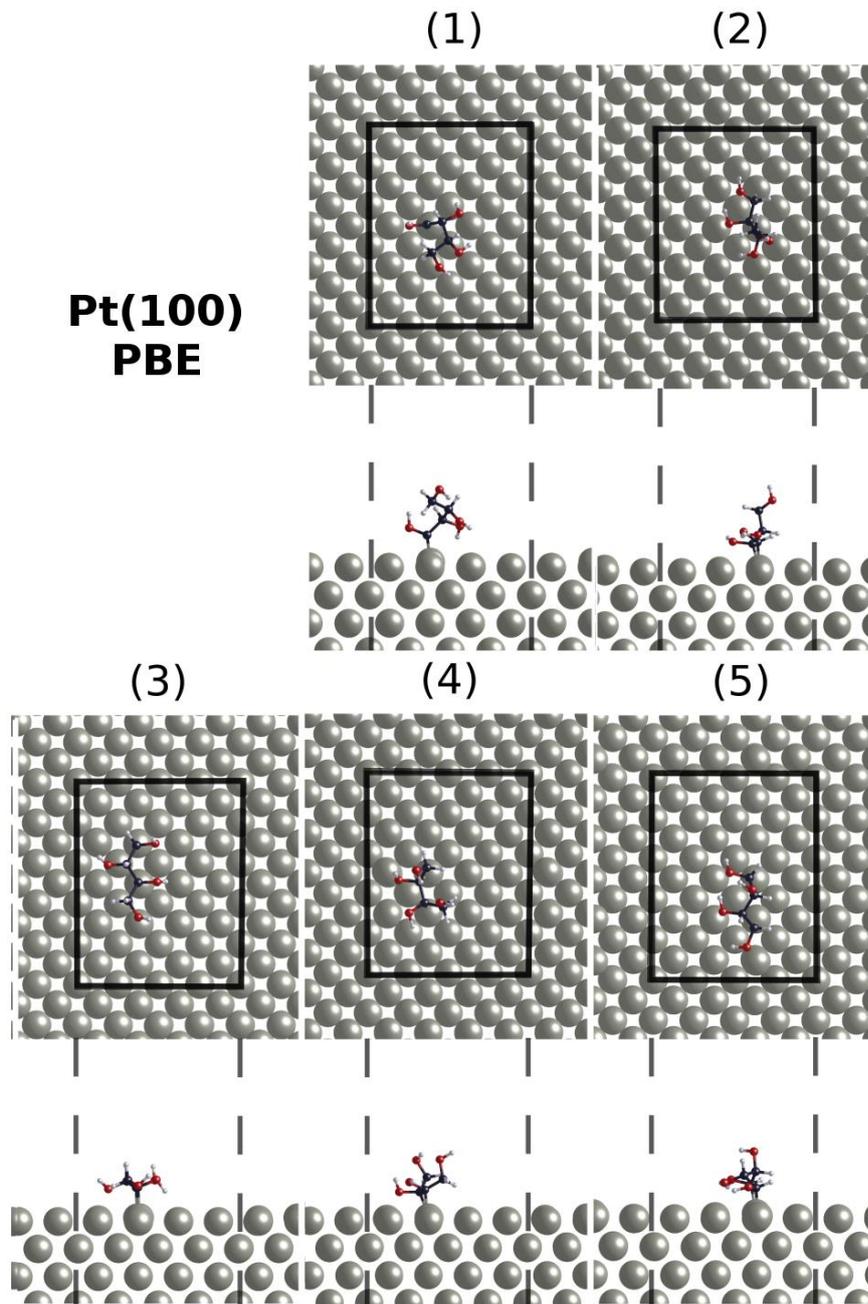


Figura 15. Estruturas, calculadas com o funcional PBE, em vácuo, nas visões superior e lateral para todos os sistemas de adsorção em Pt(100), numerados de acordo com a Figura 4.

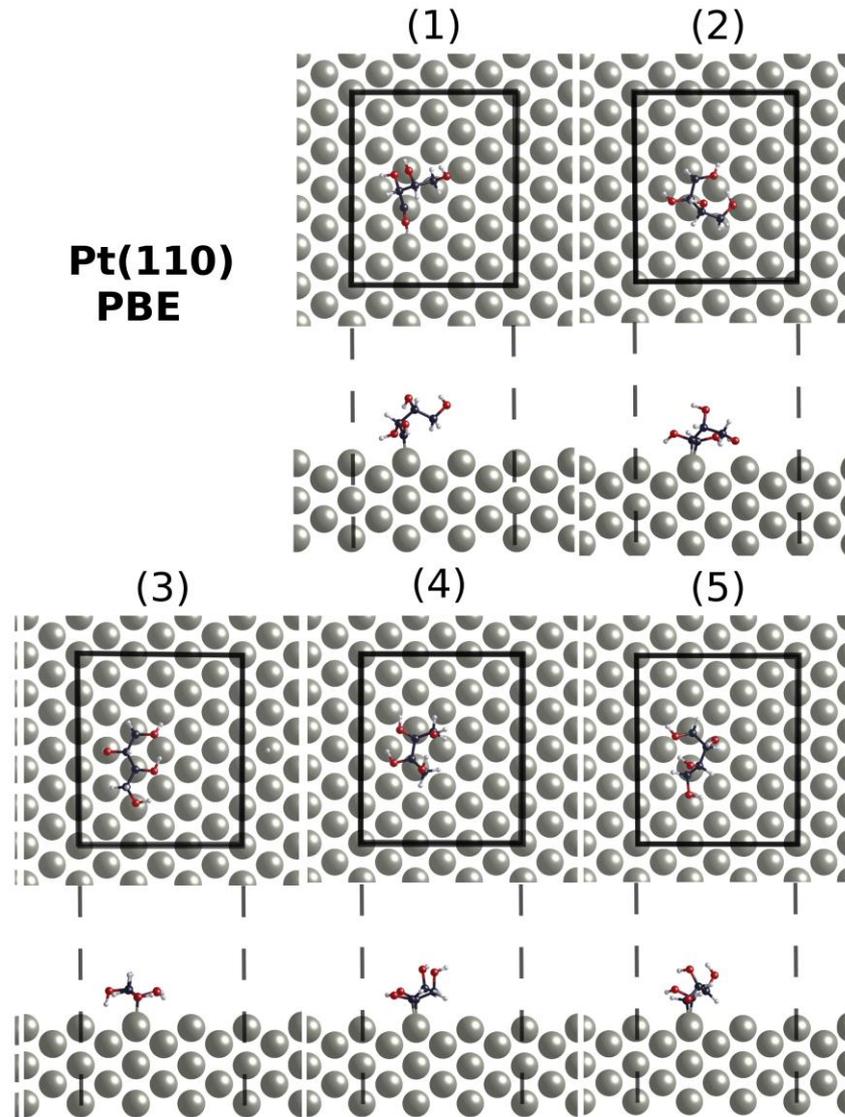


Figura 16. . Estruturas, calculadas com o funcional PBE, em vácuo, nas visões superior e lateral para todos os sistemas de adsorção em Pt(110), numerados de acordo com a Figura 4.

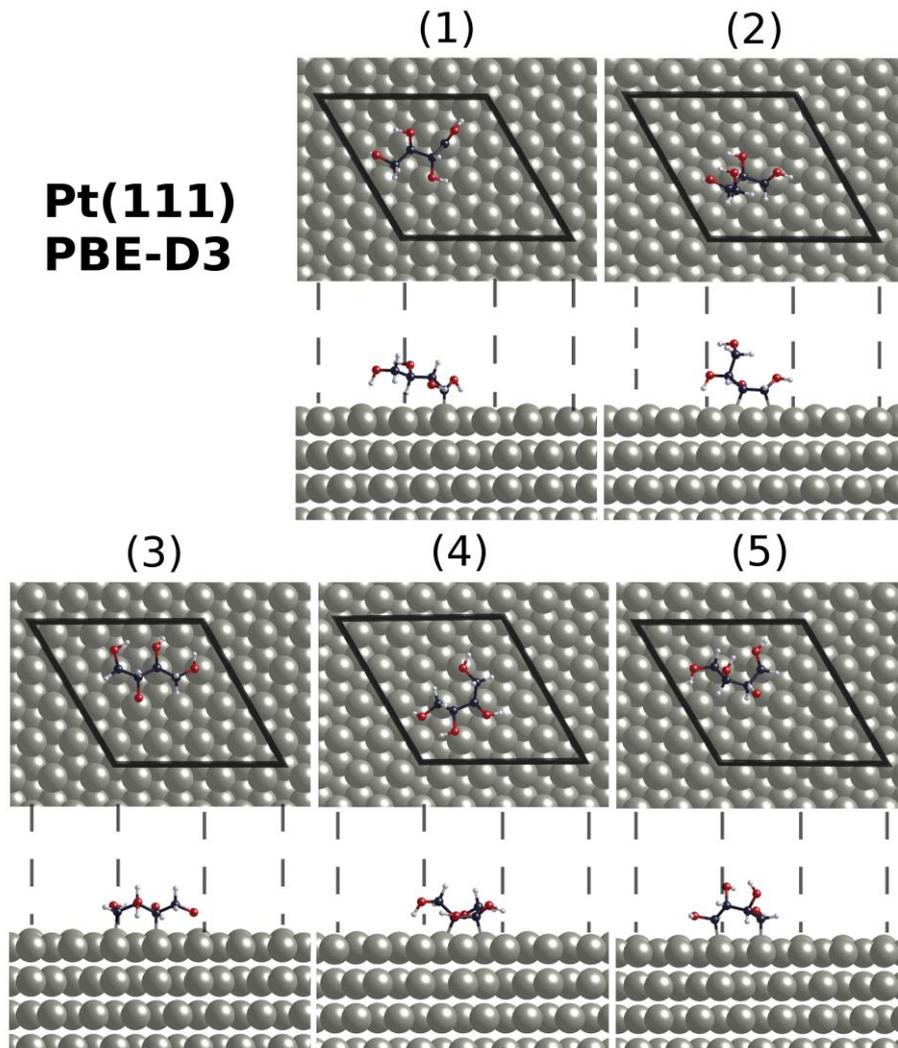


Figura 17 Estruturas, calculadas com o funcional PBE+D3, em vácuo, nas visões superior e lateral para todos os sistemas de adsorção em Pt(111), numerados de acordo com a Figura 4.

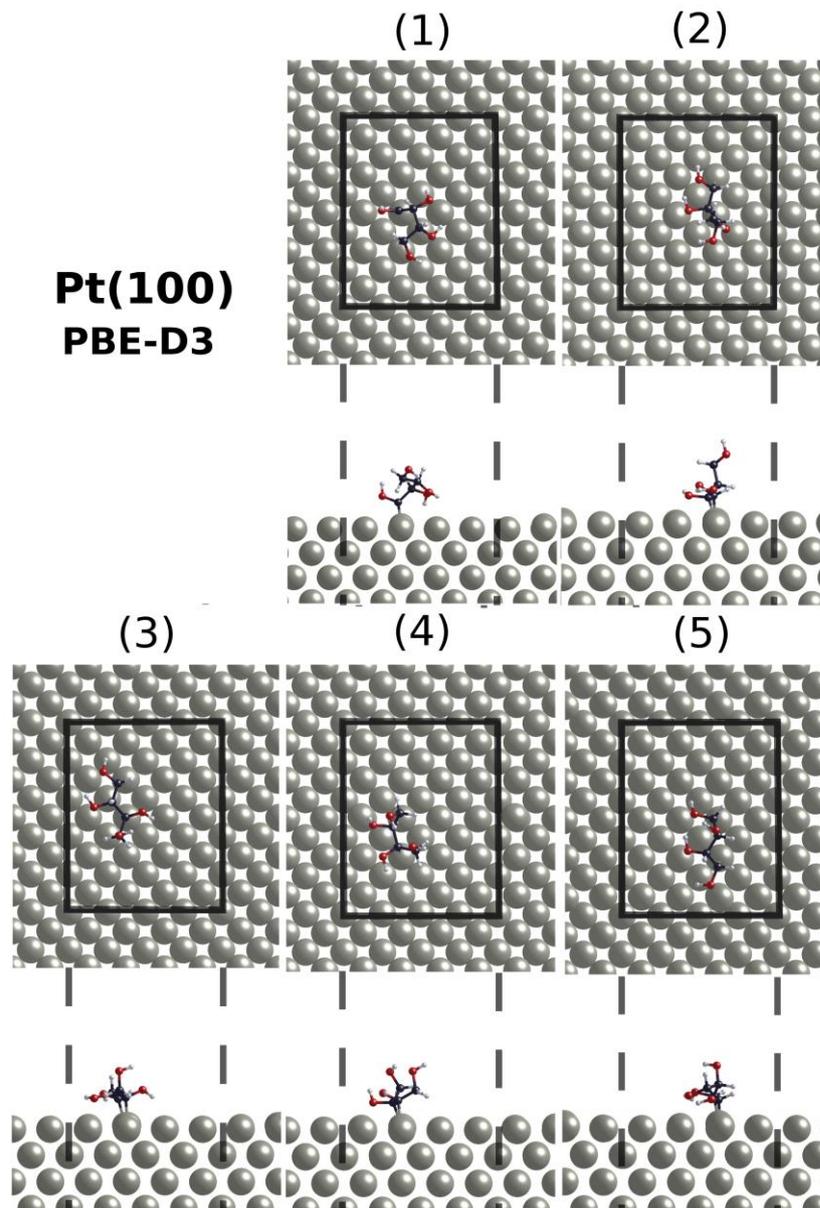


Figura 18. Estruturas, calculadas com o funcional PBE+D3, em vácuo, nas visões superior e lateral para todos os sistemas de adsorção em Pt(100), numerados de acordo com a Figura 4.

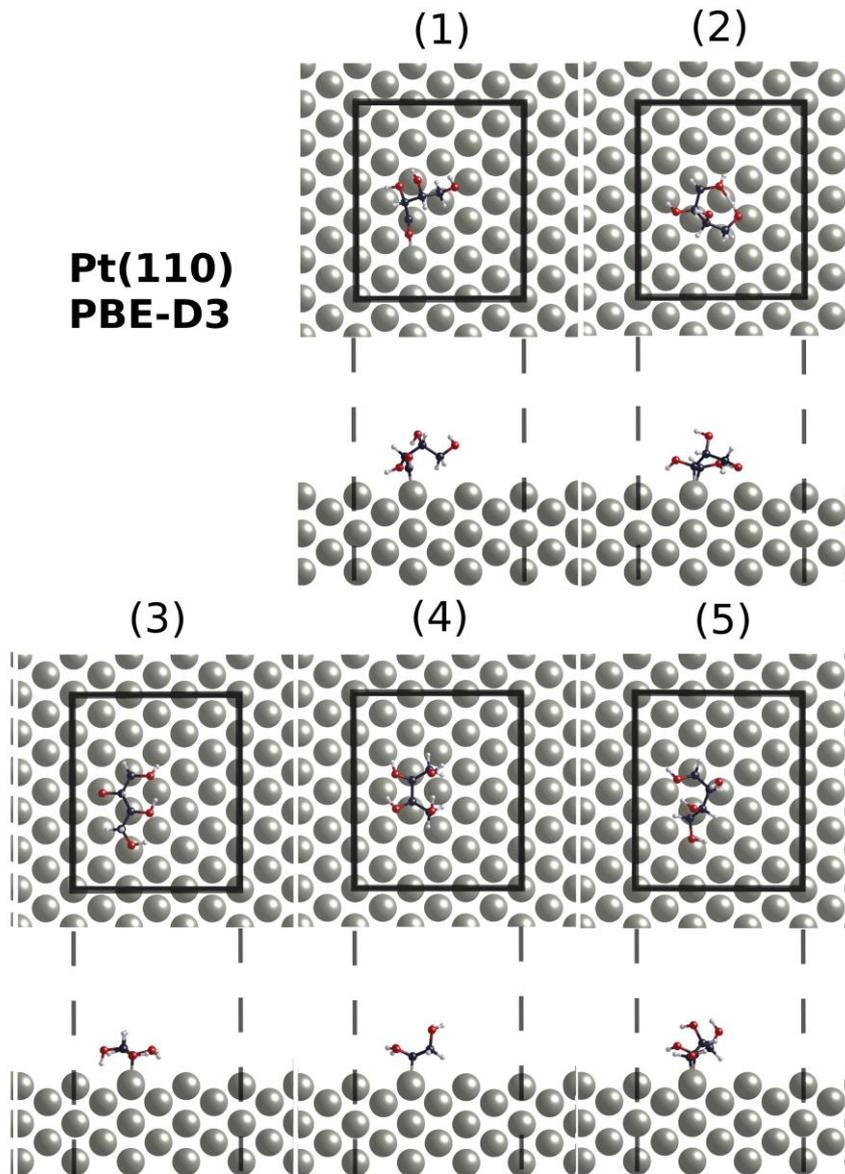


Figura 19. Estruturas, calculadas com o funcional PBE+D3, em vácuo, nas visões superior e lateral para todos os sistemas de adsorção em Pt(111), numerados de acordo com a Figura 4.

Tabela 6. Energias livres (ΔG) de adsorção (em eV) para os derivados do eritritol nas três superfícies de platina calculadas sem (PBE) dispersão, segundo a Equação 10, referência 1.

Intermediário	Multiplicidade	Superfície		
		Pt(111)	Pt(100)	Pt(110)
1	Tripleto	-4,24	-3,91	-4,62
2		-3,25	-3,42	-4,06
3		-3,45	-3,50	-4,38
4		-3,11	-3,27	-3,50
5		-3,26	-3,61	-3,96
2	Singleto	-0,96	-1,13	-1,77
4		-0,98	-1,15	-1,38

Tabela 7. Energias livres (ΔG) de adsorção (em eV) para os derivados do eritritol nas três superfícies de platina calculadas sem (PBE) dispersão e com correção de van der Waals (PBE+D3), segundo a Equação 11, referência 2. Na Tabela, $\Delta_{\text{PBE-(PBE-D3)}}$ é a diferença entre as duas energias calculadas.

Inter	Pt(111)			Pt(100)			Pt(110)		
	PBE	PBE+D3	$\Delta_{\text{PBE-(PBE-D3)}}$	PBE	PBE+D3	$\Delta_{\text{PBE-(PBE-D3)}}$	PBE	PBE+D3	$\Delta_{\text{PBE-(PBE-D3)}}$
1	-0,40	-1,35	-0,95	-0,05	-1,38	-1,33	-0,76	-1,55	-0,79
2	-0,33	-1,12	-0,79	-0,49	-1,38	-0,89	-1,13	-2,08	-0,95
3	-0,49	-1,54	-1,05	-0,55	-1,59	-1,04	-1,43	-2,42	-0,99
4	-0,30	-1,34	-1,04	-0,48	-1,40	-0,92	-0,71	-1,57	-0,86
5	-0,15	-1,03	-0,88	-0,51	-1,55	-1,04	-0,85	-1,65	-0,80

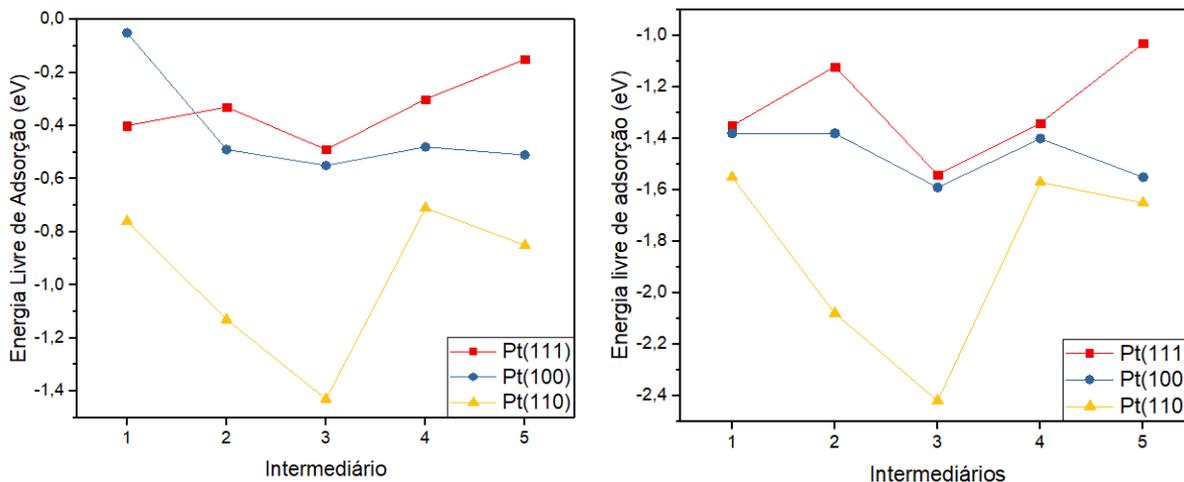


Figura 20. Curvas com os valores de energia de adsorção obtidas para cada intermediário do eritritol adsorvido nas três diferentes superfícies de platina, seguindo a referência 2, Equação 11. Sendo que a curva em (a) foi obtida com as energias calculadas sem adição da correção de vdW e a curva em (b) com adição de dispersão.

A energia de adsorção nada mais é que a diferença energética causada pelo processo de adsorção e pode ser utilizada como parâmetro de estabilidade dos sistemas. Pode-se observar que a superfície Pt(110) apresenta os valores mais negativos, seguido pelas outras duas superfícies.

Observam-se algumas similaridades nos resultados obtidos na **Tabela 6**, contendo as energéticas dos sistemas com referência aos derivados em estado tripleto e singleto. Nota-se que o intermediário 4, que se adsorve por carbonos adjacentes, por possuir pouco grau de liberdade e uma tensão grande em suas ligações, além da impossibilidade da interação da cadeia de carbono com a superfície, apresenta a maior energia e é desfavorável entre os outros intermediários. As energias dos intermediários 2 e 4, com referência aos estados singleto, são bem maiores; os derivados, neste caso, são enedióis e são mais estáveis, quando isolados e comparados ao biradical.

Sobre os intermediários restantes, observam-se algumas tendências diferentes. Em todas as superfícies, o intermediário 1, com o carbono duplamente desidrogenado, aparece como o mais favorável. Algumas diferenças aparecem quanto aos intermediários 3 e 5; na superfície Pt(111), o intermediário 3 aparece como sendo o segundo mais estável, com uma diferença de 0,19 eV em relação ao intermediário 5, que tem energia muito similar ao intermediário 2; a mesma situação é observada para a superfície Pt(110), com uma diferença maior, de 0,42 eV. Na

superfície Pt(100), observa-se o contrário; o intermediário 5 é mais estável em relação ao intermediário 3, com uma diferença de 0,11 eV.

Ao analisar as energias dos sistemas de adsorção em relação ao poliol livre, deve-se atentar ao fato de que o cálculo envolve a comparação energética do derivado adsorvido na superfície e a molécula neutra, contemplando o processo de desidrogenação da molécula junto ao processo de adsorção. Assim, obtiveram-se energias menores (mais positivas) em relação às aquelas calculadas pela referência 1, **Equação 25**, em todas as situações.

A análise com este referencial traz diferentes tendências; nota-se que a superfície Pt(110) é a mais seletiva de todas e apresenta maiores diferenças energéticas entre os intermediários, o contrário é observado para a superfície Pt(100), que apresenta três intermediários com energias muito próximas ($\leq 0,03$ eV).

Todas as superfícies apresentaram, em comum, o intermediário 3 como o mais estável e poucas mudanças em suas tendências com a adição da correção de dispersão. Nota-se que a adição da correção de van der Waals (PBE+D3) faz com que as diferenças energéticas entre os intermediários aumente, como por exemplo, a diferença entre os intermediários 3 e 4, em Pt(110), que foi de 0,62 para 0,85 eV. A mudança energética mais expressiva, com a adição da correção de vdW, foi para o intermediário 1 em Pt(100); o intermediário se estabilizou em 1,33 eV, os outros intermediários/Pt(hkl) tiveram diferença energética, em média, de 1,00 eV.

4.4.2 Sistema de Adsorção em Pt(110) com e sem Solvatação Implícita

As análises com solvatação implícita foram feitas para os sistemas em Pt(110) e, para estes, não foram feitas correções de ponto zero de energia e entropia. Assim, são apresentadas as energias de adsorção apenas, para os sistemas em vácuo e com solvatação, na **Tabela 8**. As estruturas dos intermediários são apresentadas na **Figura 21** e na **Figura 24**, em companhia das isosuperfícies da diferença de densidade de carga.

Observa-se que o efeito da solvatação implícita diminui todos os valores de energia de adsorção, resultando num desfavorecimento da quimissorção, para os cálculos das duas referências. Entre as energias com referência aos derivados livres (segundo Equação 25), a energia de adsorção do intermediário 1 deixou de ser a maior entre todas; o intermediário 3 passou a ser o mais favorável.

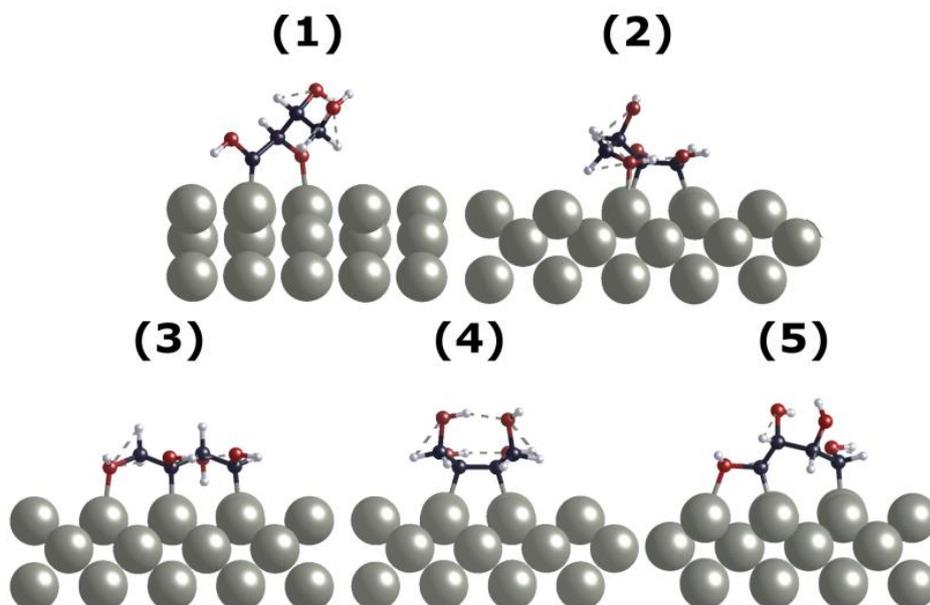


Figura 21. Estruturas, calculadas com o funcional PBE e com o modelo de solvatação implícito VASPsol, na visão lateral para todos os sistemas de adsorção, numerados de acordo com a Figura 4, para as três superfícies.

Tabela 8. Valores de energia de adsorção para os sistemas em Pt(110), em vácuo e com a adição da solvatação implícita. Calculou-se tanto em relação aos radicais livres (referência 1), tanto para o eritritol livre (referência 2).

Inter.	Multiplicidade	Referência 1		Referência 2	
		$E_{\text{ads-PBE}}$	$E_{\text{ads-VASPsol}}$	$E_{\text{ads-PBE}}$	$E_{\text{ads-VASPsol}}$
1	Tripleto	-4,76	-2,91	-0,41	1,06
2		-4,17	-3,08	-0,72	0,72
3		-4,49	-3,46	-1,04	0,37
4		-3,53	-2,64	-0,31	1,03
5		-4,09	-3,09	-0,48	0,88
2	Singleto	-1,73	-0,69		
4		-1,37	-0,37		

Já para as energias encontradas para a referência 2, **Equação 26**, observa-se que nenhuma mudança ocorre para a tendência na superfície com a adição da solvatação implícita. Os valores encontrados foram positivos e devem ser interpretados de acordo com o que já foi discutido; a equação engloba também o fenômeno de desidrogenação da molécula neutra e o processo de adsorção é exotérmico.

4.5. Diferença de Densidade de Carga e Geometria das Configurações de mais Baixas Energias

As isosuperfícies construídas para os sistemas de adsorção dos derivados do eritritol, com o funcional PBE e com o funcional PBE+D3, além dos sistemas em Pt(110) com solvatação implícita, são apresentadas nas **Figuras 22, 23, 24 e 25**. Nas análises, as áreas em amarelo indicam depleção de carga, enquanto as áreas em azul indicam acúmulo. Assim, observa-se um rearranjo grande de cargas, indicando ligação, entre os carbonos desidrogenados e os átomos de platina mais próximos deles. Além disso, há rearranjo nos átomos de oxigênio próximos à superfície, como observado nos sistemas do intermediário 1, por exemplo. As isosuperfícies, por não possuírem mesma ordem, não podem ser comparadas em relação aos seus volumes.

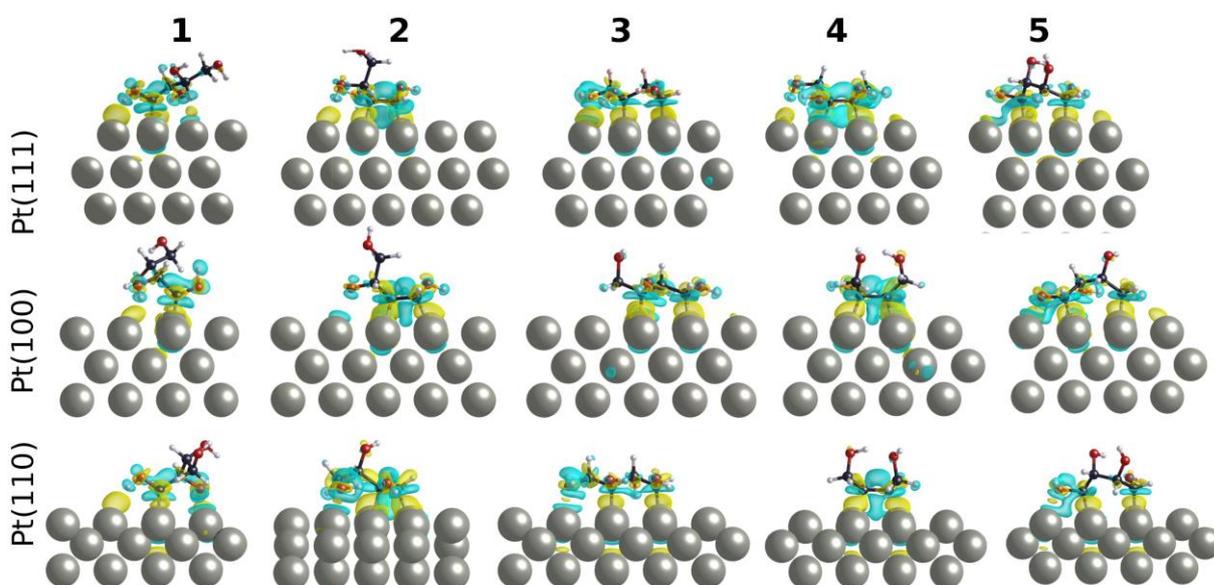


Figura 22. Isosuperfícies da diferença de densidade de carga de todos os intermediários, em vácuo, sem dispersão para Pt(111), Pt(100) e Pt(110). As camadas e alguns átomos foram cortados das superfícies; as visões apresentadas são variadas.

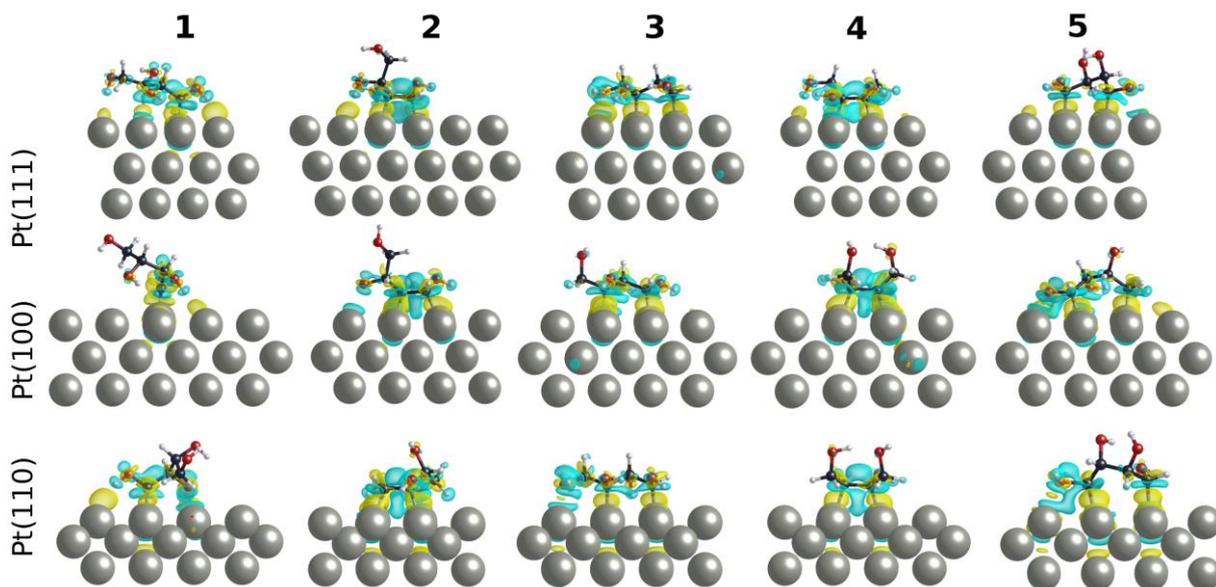


Figura 23. Isosuperfícies da diferença de densidade de carga de todos os intermediários, em vácuo, com a adição da correção de dispersão para Pt(111), Pt(100) e Pt(110). As camadas e alguns átomos foram cortados das superfícies; as visões apresentadas são variadas.

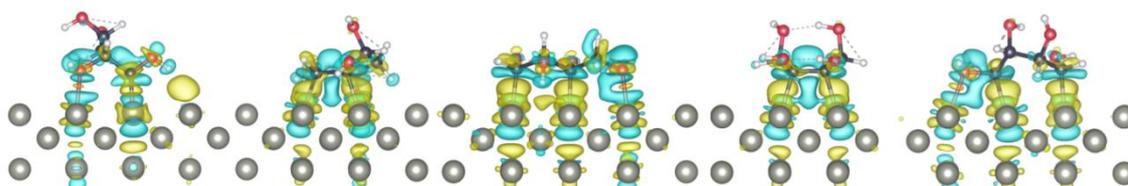


Figura 24. Isosuperfícies da diferença de densidade de carga de todos os intermediários, em vácuo, com a adição da correção de solvação para os sistemas em Pt(110). As camadas e alguns átomos foram cortados das superfícies; as visões apresentadas são variadas.

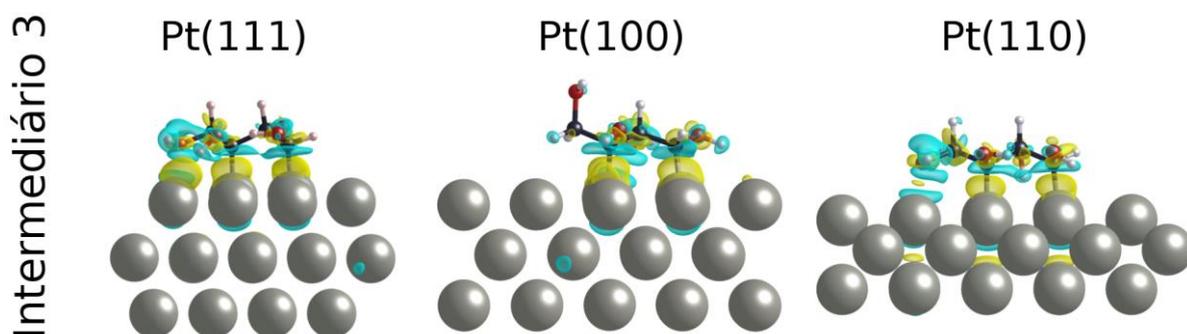


Figura 25. Isosuperfícies da diferença de densidade de carga do intermediário 3, em vácuo, para as três superfícies. As camadas e alguns átomos foram cortados das superfícies; as visões apresentadas são variadas.

É notável que os intermediários 2 e 4, que possuem carbonos desidrogenados adjacentes, possuem um acúmulo de carga mais deslocalizado e entre a ligação destes carbonos, para todas as superfícies, se assemelhando à interações envolvendo dupla ligação. As isosuperfícies são evidentes até a terceira camada das superfícies, e as extremidades dos orgânicos que estão distantes dos átomos de platina, não apresentam redistribuição de carga.

Estruturalmente, observam-se alguns pontos principais que podem ser importantes para explicar a estabilidade dos intermediários, como por exemplo, o número de átomos de oxigênio que interagem com a superfície e os comprimentos de ligações Pt-C e Pt-O encontrados. O derivado 2, por exemplo, quando aproximado da superfície Pt(111), possui interação com distância grande entre um de seus oxigênios e a superfície, o mesmo não é observado para as outras superfícies, que apresentam um de seus oxigênios com distância menor que 2,32 Å.

Com a adição da correção de dispersão, os comprimentos de ligação Pt-C e de interação Pt-O diminuem, isto é, os derivados ficam mais próximos às superfícies de platina. A variação ocorre entre 0,01 a 0,03 Å para a distância Pt-C e entre 0,01 a 0,15 Å para a distância Pt-O. Um resumo dos fatores estruturais, comparando os dois funcionais, para o intermediário 1, é apresentado na **Tabela 9**.

Tabela 9. Distâncias Pt-C e Pt-O encontradas nas estruturas de mais baixa energia para o intermediário 1, nas três diferentes superfícies, feitos com PBE, PBE+D3 e com a adição de solvatação implícita.

	Pt(111)		Pt(100)		Pt(110)		
	PBE	PBE+D3	PBE	PBE+D3	PBE	PBE+D3	VASPsol
d_{C-Pt} (Å)	1,92	1,90	1,90	1,89	1,90	1,89	1,91
d_{O-Pt} (Å)	2,67	2,57	3,08	2,97	2,33	2,30	2,21

Além disso, é possível notar, em alguns sistemas, uma mudança angular da cadeia carbônica em relação à superfície com a adição das correções de van der Waals; é o caso do intermediário 1 em Pt(111) apresentado na **Figura 28**. O ângulo Pt-C-C, destacado na imagem, vai de 117,8° para 109,9°, aproximando a cadeia carbônica à superfície.

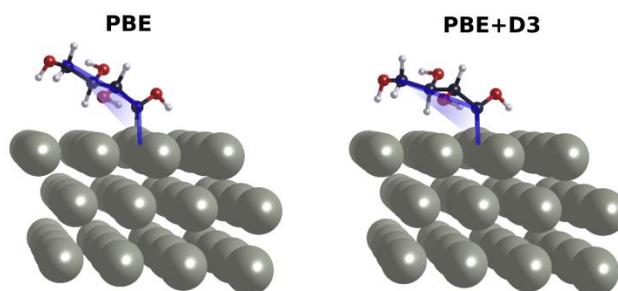


Figura 26. Estruturas do intermediário 1 na superfície Pt(111) calculadas com o funcional PBE, à direita, e com o funcional PBE+D3, à esquerda. O ângulo analisado é destacado, em azul, nas duas estruturas.

4.6. Variação das Cargas Bader e Perfil Eletrostático

A análise de cargas Bader pode nos dar uma visão quantitativa em relação ao rearranjo da distribuição da densidade eletrônica devido às adsorções. Os valores da carga efetiva obtidos para os carbonos, Q^C , os oxigênios, Q^O , e as platinas envolvidos na adsorção, Q^{Pt} , além das cargas das platinas vizinhas da primeira camada, Q^{Pt+} , e a variação geral das cargas da superfície, Δq , são apresentados nas **Tabelas 10 e 11**.

Os resultados apresentados contemplam os sistemas do intermediário 5 em Pt(110), sem dispersão, com a adição de dispersão e com a adição do efeito de solvatação implícita e para os sistemas do intermediário 1 em vácuo em Pt(111), Pt(100) e Pt(110). Neste caso, Q é igual $Z_{val} - Q_{bader}$ e é dada em unidades de elétrons (e).

Tabela 10. Carga efetiva média, Q (em e), para C, O e átomos de Pt para o derivado 5 na fase gasosa (livre), para a superfície livre e para derivado-5/Pt(110), nas condições de vácuo sem dispersão, PBE, vácuo com dispersão, PBE-D3, e solvatação implícita sem dispersão, VASPsol. Δq indica a variação das cargas da superfície com a adsorção e é calculado através da diferença das cargas Bader dos átomos da superfície no sistema de adsorção e da superfície livre.

	PBE		PBE-D3		VASPsol	
	Livre	Intermediário	Livre	Intermediário	Livre	Intermediário
Q^C	0,45	0,28	0,42	0,29	0,42	0,29
Q^O	-1,12	-1,00	-1,10	-1,01	-1,16	-1,03
Q^{Pt-C}	-0,02	0,06	-0,02	0,07	0,01	0,06
Q^{Pt-O}	-0,02	0,12	-0,02	0,12	0,01	0,13
Q^{Pt+}	-0,02	-0,03	-0,02	-0,03	0,01	-0,04
Δq	0,05		0,04		0,06	

Tabela 11. Carga efetiva média, Q (em e), para C, O e átomos de Pt para o derivado 1 na fase gasosa (livre), para a superfície livre e para derivado-1/Pt(hkl), em vácuo e sem dispersão.

	Intermediário 1/Pt(hkl)			
	Livre	Pt(111)	Pt(100)	Pt(110)
Q^C	0,45	0,65	0,58	0,57
Q^O	-1,11	-1,09	-1,09	-1,07
Q^{Pt-C}		0,08	0,09	0,1
Q^{Pt-O}		0,01	-0,04	0,11
Q^{Pt+}		-0,07	-0,06	-0,04
Δq		0,32	0,19	0,21

Apesar das análises de diferenças de densidade de carga, indicarem grande mudança na distribuição de cargas, pelo método de Bader, pôde-se observar que os átomos não sofrem grandes variações em suas cargas (encontraram-se valores entre 0,01 e 0,20 e). Além disso, observa-se um fluxo eletrônico, Δq , da molécula orgânica em direção às superfícies em todas as situações.

Em todas as superfícies, o intermediário 1 obteve a maior variação de carga devido à adsorção, com 0,32, 0,19 e 0,21 e⁻ para Pt(111), Pt(100) e Pt(110),

respectivamente. Entre os intermediários restantes, não se observou nenhuma similaridade entre a tendência das variações de cargas em relação à das energias de adsorção encontradas.

Em relação às espécies livres, todos os oxigênios próximos à superfícies, apresentaram diminuição de carga eletrônica, assim como os átomos de platina mais próximos à estes oxigênios. Nos sistemas em Pt(111) observou-se que os intermediários, que possuíam dois carbonos ligados aos átomos de platina, apresentaram perda de carga eletrônica para um dos carbonos e o oposto para o carbono restante; para os sistemas em Pt(100) e Pt(110), apenas o intermediário 4 apresentou o mesmo comportamento.

O intermediário 1, independente da superfície de adsorção, teve perda de carga eletrônica para o carbono, com os maiores valores absolutos (0,20, 0,14 e 0,13 e⁻ para Pt(111), Pt(110) e Pt(100), respectivamente). Os intermediários 2, 4 e 5, das superfícies Pt(110) e Pt(100), apresentaram ganho de carga eletrônica nos dois carbonos adsorvidos.

Com a adição da correção de solvatação implícita, não se obtiveram tendências diferentes das variações de cargas dos átomos envolvidos ou dos valores dos fluxos eletrônicos dos orgânicos à superfície, porém, observou-se um aumento mínimo, de 0,01 a 0,03 e⁻, às variações com a adição do modelo VASPsol.

Para melhor entendimento do rearranjo das densidades eletrônicas, calcularam-se as variações das funções trabalho, $\Delta\Phi = \Phi^{sistema} - \Phi^{superfície}$, onde $\Phi^{sistema}$ é a função trabalho do sistema de adsorção estudado (podendo variar o derivado e a superfície em questão) e $\Phi^{superfície}$ é a função trabalho da superfície livre. Os resultados são apresentados na **Tabela 12** e algumas curvas de potencial eletrostáticos, acompanhadas da estrutura das células dos sistemas de adsorção, são expostas nas **Figuras 27 e 28**.

Tabela 12. Valores de variação da função trabalho ($\Delta\Phi$) para sistemas em Pt(110) com funcional PBE, PBE+D3 e VASPsol.

	$\Delta\Phi$ (eV)				
	1	2	3	4	5
PBE	-0,17	-0,21	-0,27	0,02	-0,20
PBE+D3	-0,21	-0,19	-0,26	0,02	-0,18
VASPsol	-0,45	-0,49	-0,48	-0,10	-0,32

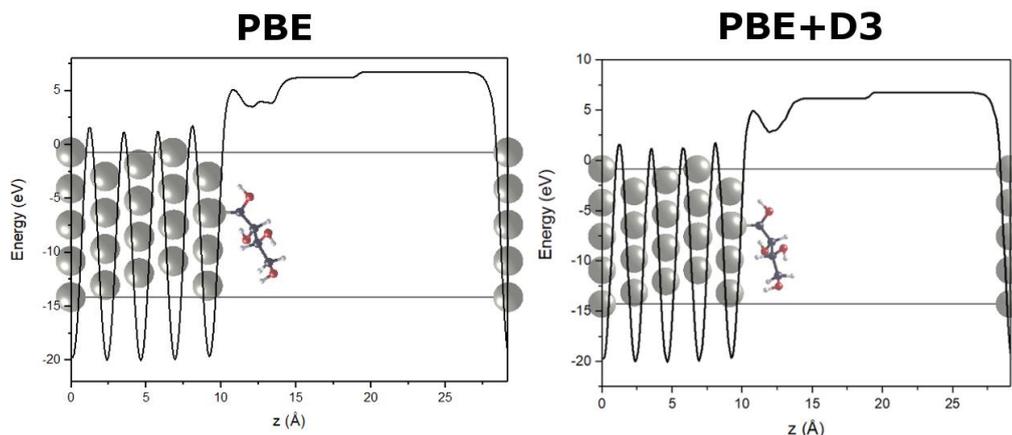


Figura 27. Perfil eletrostático do intermediário 1 em Pt(111) sem efeito de dispersão e com efeito de dispersão.

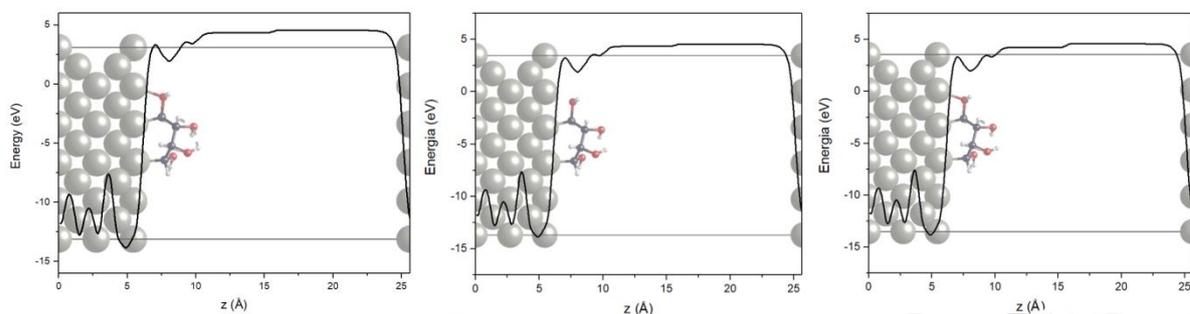


Figura 28. Perfil eletrostático do intermediário 5 em Pt(110) sem efeito de dispersão, com efeito de dispersão e com efeito da solvatação, respectivamente. Os valores da diferença de função trabalho são apresentados na **Tabela 12**.

As adsorções dos derivados do Eritritol em superfícies de platina reduzem as funções trabalho na faixa de -0,4 a -0,8 eV para (111) e (100) e -0,2 a -0,3 para (110). Os resultados obtidos não se correlacionam com as tendências energéticas obtidas, os sistemas em (110) apresentam as menores variações de função trabalho e as maiores energias de adsorção. Com a adição do funcional DFT-D3, observam-se variações pequenas em $\Delta\Phi$, sendo que em todas as superfícies, o intermediário 1 perdeu alguns centésimos de eV (de -0,03 a -0,05 eV), e os outros intermediários tiveram variação nula ou ganharam entre 0,01 a 0,03 eV. A adição do modelo de solvatação implícita alterou significativamente os valores de variação de função trabalho; é esperado a incorporação de uma cavidade em um dielétrico uniforme modifica o perfil do potencial eletrostático do sistema.

4.7. Varição da Função Trabalho e Variação do Momento de Dipolo de Superfície

A partir dos cálculos de primeiros princípios e das análises deste sobre o eixo z , como evidenciado no Item 3.10, obtiveram-se variações de função trabalho negativas para quase todos os sistemas de adsorção (apenas para o intermediário 4 em Pt(110) observou-se variação ligeiramente positiva, dentro do erro do método). Para um melhor entendimento do porquê isso acontecer, as duas funções, $\Delta\rho(z)$, referente à média planar da diferença da densidade eletrônica e $\Delta n(z)$, correspondente à densidade de momento de dipolo, foram traçadas em função de z para os sistemas Pt(111), (100) e (110), no vácuo, sem adição das correções de van der Waals e para os sistemas Pt(110) com solvatação implícita.

Na **Figura 29**, são apresentadas as curvas das funções acompanhadas das geometrias dos sistemas de adsorção em Pt(110) sem solvatação; nela os centros dos *slabs* estão em $z=2,71\text{Å}$, diferentemente dos cálculos, que o trataram como origem ($z=0$). Deve-se notar que valores negativos de $\Delta\rho(z)$, assim como $\Delta n(z)$, indicam depleção de carga eletrônica, enquanto valores positivos indicam excesso.

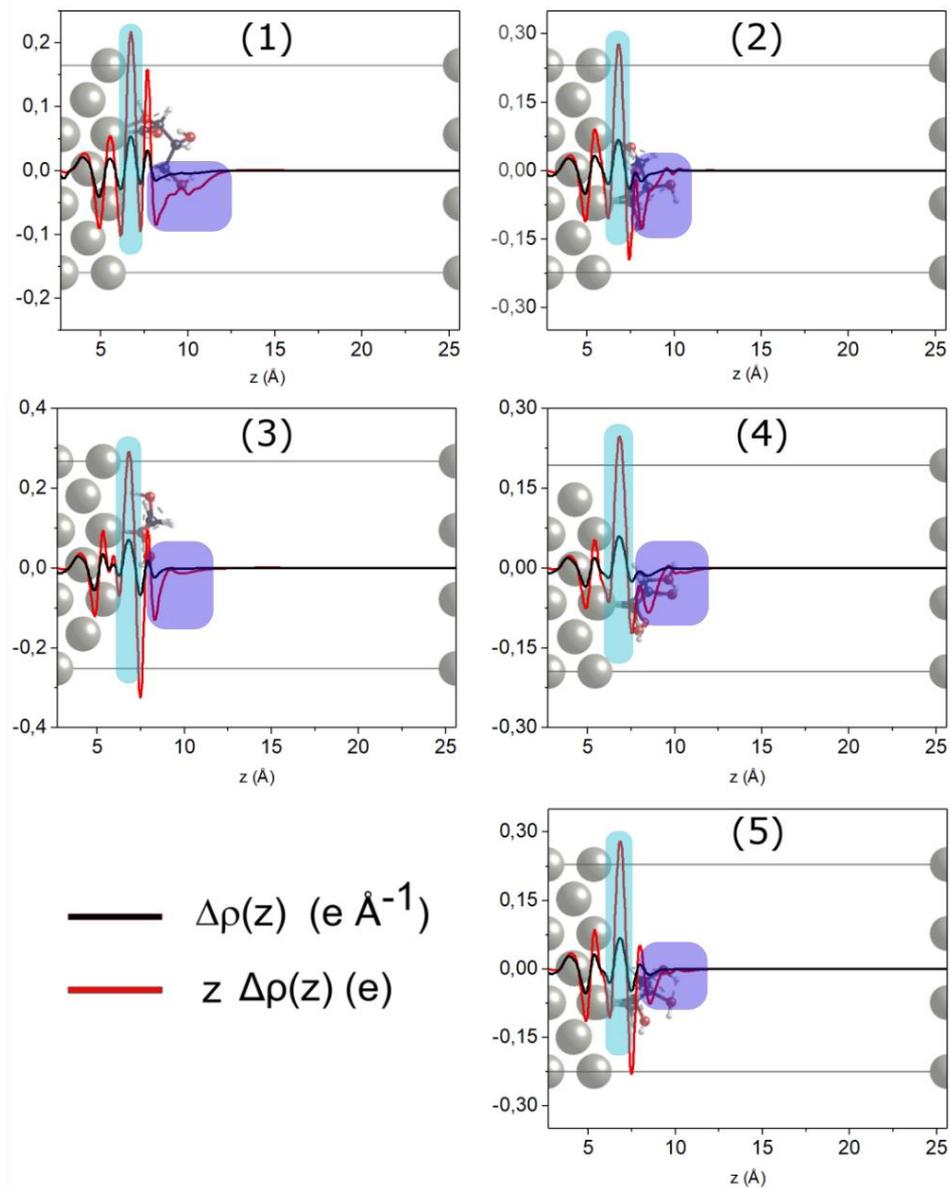


Figura 29. Média planar da diferença de densidade de carga $\Delta\rho(z)$ (curva em preto) e densidade de momento de dipolo, $\Delta n(z)$ (curva em vermelho). As curvas e as geometrias estão expostas para $z=2,71$ Å no centro do slab, mas os cálculos foram feitos considerando $z=0$ neste ponto. Ver item 3.11 para definição.

Observa-se mesmo perfil da curva de $\Delta n(z)$ para todos os sistemas e duas características merecem destaque. A primeira, indicada na **Figura 29** em azul, se refere ao pico intenso localizado na ligação entre carbono e platina; há um acúmulo de carga eletrônica na região interatômica, o que nos levaria a acreditar na possibilidade de um aumento da função trabalho. Porém, a segunda característica,

indicada em roxo, acaba sendo muito importante para estes sistemas, que é a curva alargada do tipo “vale”, observada fora da superfície.

A região apontada, no orgânico, contém valor pequeno de carga eletrônica (vide $\Delta\rho(z)$), porém, como o momento de dipolo é obtido com a multiplicação de $\Delta\rho(z)$ por z , observa-se contribuição grande para o valor de $\Delta\mu$ (**Equação 32**), justificando seus valores negativos (**Tabela 13**). Pode-se interpretar esta região como uma reorganização da densidade eletrônica no orgânico para formação da ligação química na interface; destacada como efeito de polarizabilidade.

Como mostrado na **Tabela 12**, as variações de função trabalho dos sistemas com correção de van der Waals não se distinguiram tanto das calculadas com o funcional PBE, porém, mudanças evidentes são observadas com a adição do modelo de solvatação implícita; por esta razão, a análise foi também realizada para os sistemas em Pt(110) em água. Os valores de variação de momento de dipolo calculados são expostos na **Tabela 13**.

Tabela 13. Valores obtidos de variação de momento de dipolo a partir da curva de densidade de momento de dipolo, $\Delta n(z)$ para os sistemas em Pt(111), Pt(100) e Pt(110) calculados para o funcional PBE e em Pt(110), com a adição do modelo de solvatação implícita VASPsol.

Intermediário	PBE			VASPsol
	$\Delta\mu$ (D) Pt(111)	$\Delta\mu$ (D) Pt(100)	$\Delta\mu$ (D) Pt(110)	$\Delta\mu$ (D) Pt(110)
1	-0,53	-0,28	-0,19	-0,18
2	-0,41	-0,27	-0,17	-0,14
3	-0,52	-0,36	-0,21	-0,18
4	-0,54	-0,27	-0,14	-0,14
5	-0,44	-0,37	-0,12	-0,11

As curvas obtidas para os sistemas com solvatação foram muito parecidas com as curvas expostas na **Figura 29** e, naturalmente, através de suas integrações, obtiveram-se valores próximos de variação de momento de dipolo, demonstrando que as diferenças nos resultados de variação de função trabalho estão relacionadas ao potencial eletrostático devido a adição do dielétrico no sistema.

Com a mudança de superfície, observamos valores de variação de momento de dipolo diferentes; indicando que a estrutura do substrato altera a densidade de momento de dipolo. Os sistemas em Pt(111) apresentaram os maiores valores de $\Delta\mu$, em módulo, enquanto os sistemas em Pt(110), os menores. As tendências encontradas para os intermediários se diferem, também, de acordo com a estrutura da superfície; a maior diferença de diferença de $\Delta\mu$, em relação ao valor mais negativo encontrado (-0,54 D para Pt(111), por exemplo), foi de 0,14 D para Pt(111), 0,10 D para Pt(100) e 0,09 D para Pt(110).

4.8. Estruturas Eletrônicas

As análises de densidade de estados projetada átomo por átomo foram feitas para os sistemas mínimos encontrados; empregou-se uma variação energética de -30 a 10 eV, porém, as curvas apresentadas no presente trabalho foram feitas do ponto -24 eV ao ponto 9 eV, para a melhor visualização das características importantes. Os resultados de PDOS são tratados de forma qualitativa, já que os resultados são afetados de acordo com os parâmetros utilizados na modelagem.

Para a interpretação correta dos gráficos obtidos, deve-se salientar que o eixo x se referencia à diferença de energia do nível em relação ao nível de Fermi, onde o 0 indica uma energia igual a energia do nível de Fermi; o eixo y tem unidades arbitrárias referentes às análises de PDOS e indica a quantidade de estados.

4.8.1 PDOS do derivado livre

Fizeram-se análises de PDOS para observar as diferenças que ocorrem nos perfis do oxigênio e do carbono devido à adsorção da molécula. Na **Figura 30**, podem-se observar os perfis dos átomos livres (acima) em comparação com os perfis dos átomos no intermediário 3, na superfície Pt(110) (curvas abaixo).

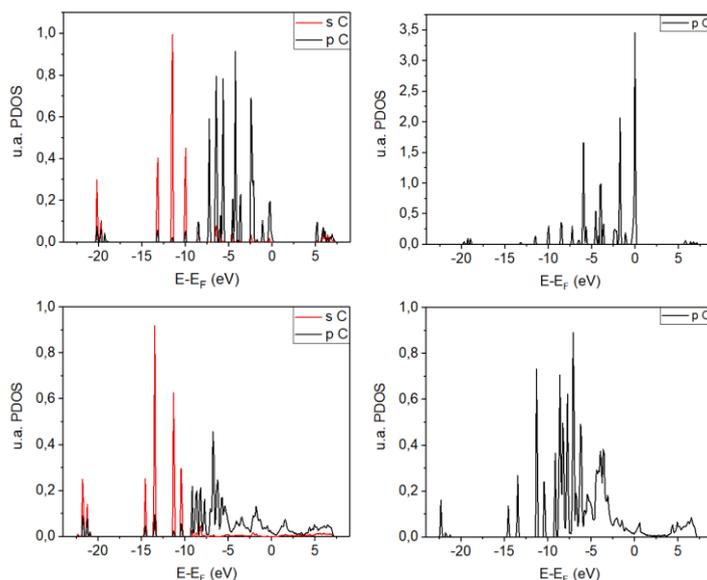


Figura 30. PDOS de um dos carbonos e do oxigênio da molécula eritritol livre, nas curvas acima, e PDOS dos mesmos átomos quando próximos à superfície Pt(110), nas curvas abaixo (intermediário 3). A estrutura do derivado aproximado à superfície, em questão, pode ser visualizada na **Figura 25**.

Com a adsorção, nota-se alargamento dos picos referentes aos estados p dos dois átomos, além de um deslocamento destes para energias mais baixas em relação ao nível de Fermi; estas características indicam que ocorreram interações destes estados eletrônicos com a superfície. Observam-se mudanças pequenas no estado s do carbono, que interage minimamente com a superfície.

4.8.2 PDOS das superfícies de Pt antes e depois da adsorção do derivados

Podem-se observar, na **Figura 31**, os resultados das análises de PDOS para os elétrons das bandas 'd' do átomo de platina envolvido na ligação com o carbono, devido à adsorção, das três superfícies antes e depois da adsorção do derivado correspondente. A análise não foi realizada para os estados 's' e 'p', pois a contribuição dos elétrons destas bandas é mínima na faixa de energia de interesse.

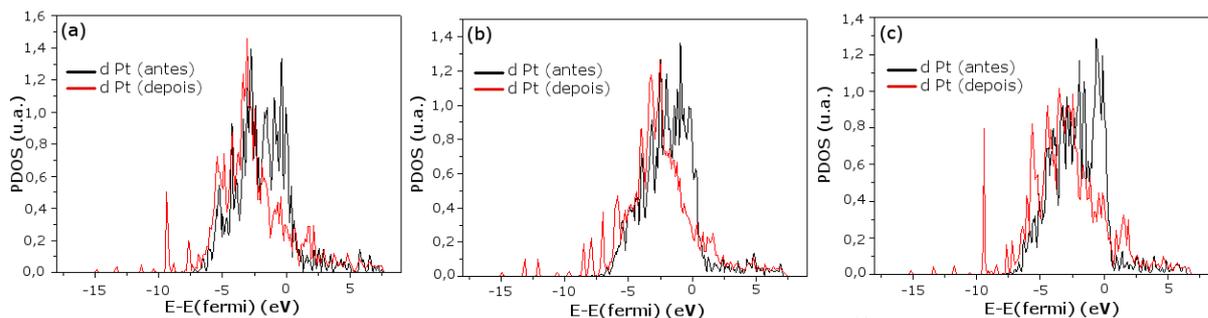


Figura 31. PDOS, antes e depois das adsorções, dos átomos de platina envolvidos nas ligações com os carbonos do derivado 1, nas superfícies (a) Pt(111), (b) Pt(100) e (c) Pt(110), para os sistemas em vácuo, sem adição do efeito de dispersão. As curvas em preto representam as distribuições das densidades de estado antes das adsorções e as curvas em vermelho representam o perfil após as adsorções.

Através destas análises, pôde-se observar que as propriedades eletrônicas das superfícies mudaram com a aproximação dos derivados; as distribuições dos estados depois das adsorções se apresentam em menores níveis energéticos em relação ao nível de Fermi. Além disso, houveram algumas mudanças nas intensidades; estas alterações de padrão do PDOS dos átomos indicam o aparecimento de novas interações, como ligações. As mudanças aparentam ser mais pronunciadas para o átomo de platina do intermediário 1, e isto é justificado pelo fato de que este sistema apresenta a singularidade de ter apenas um carbono, duplamente desidrogenado, que se liga à superfície, e assim, uma interação/ligação mais forte é formada, o que justifica a mudança eletrônica mais pronunciada dos estados 'd' do metal (este fato é corroborado por uma análise da geometria; enquanto as ligações entre platina e carbono nos outros intermediários estão entre 2,06 e 2,09Å, a ligação Pt-C no intermediário 1 tem comprimento próximo a 1,90Å).

4.8.3 PDOS dos sistemas de adsorção

Foram feitas análises de PDOS para os átomos de platina e carbono e/ou para os átomos de platina e oxigênio, que mostraram interação nas análises de diferença de densidade de carga, dos sistemas do intermediário 1, em Pt(111), Pt(100) e Pt(110), depois da adsorção. A ligação entre os átomos é atestada pela área sobreposta das curvas dos estados e também através da existência de picos

coordenados em uma mesma faixa de energia. As curvas discutidas, no presente texto, são apresentadas nas **Figuras 32 e 33**.

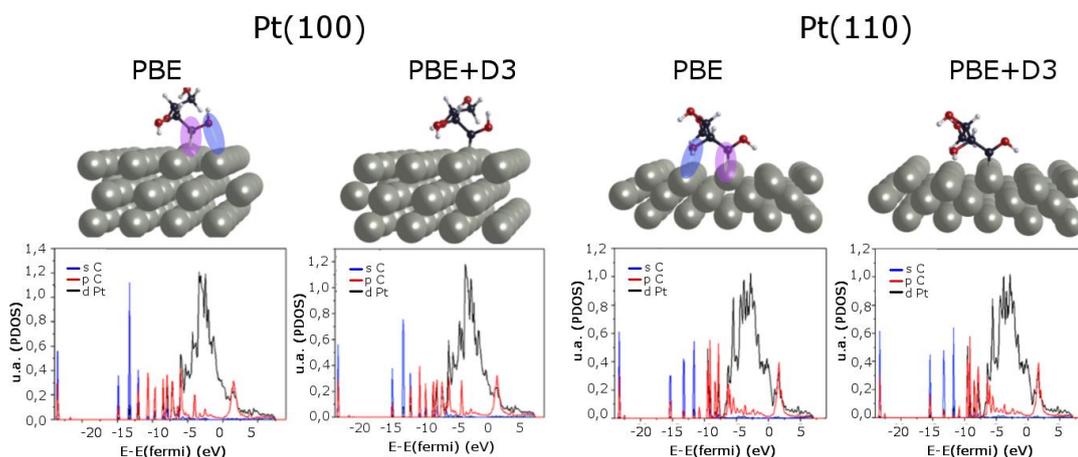


Figura 32. PDOS para os estados 'd' da platina e 's' e 'p' do carbono ligados nos sistemas do derivado 1 adsorvido em Pt(100), à esquerda, e Pt(110), à direita; sendo as imagens feitas a partir dos sistemas em vácuo sem efeito de dispersão e com efeito de dispersão, como sinalizado. Os PDOS são acompanhados das imagens dos derivados adsorvidos nas superfícies; as ligações envolvendo os átomos, em questão, estão destacadas. Em preto, os estados 'd' das platinas das superfícies que participam das ligações, em azul, os estados 's' dos átomos de carbonos e em vermelho, os estados 'p' dos mesmos Carbonos. As imagens da análise do derivado em Pt(111) são apresentadas na **Figura 33**.

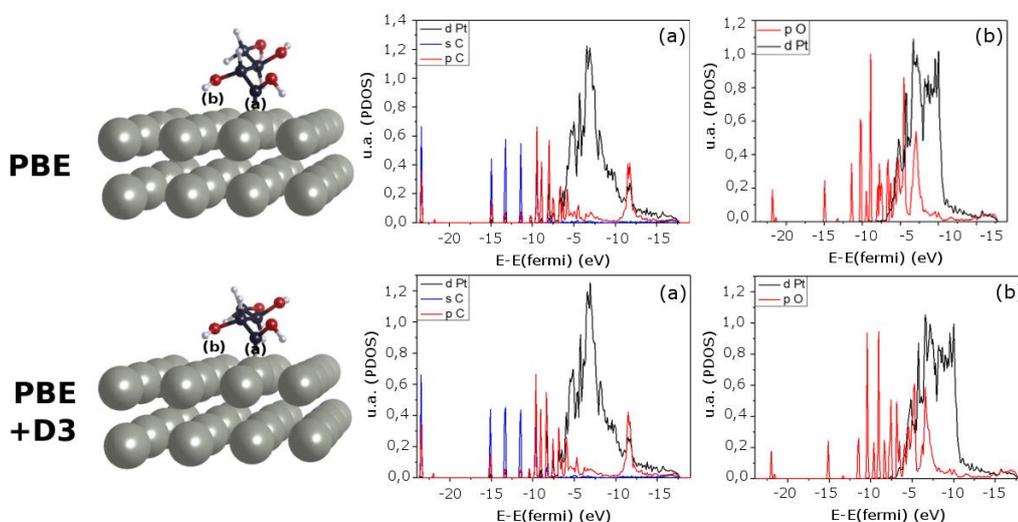


Figura 33. PDOS para os estados 's' e 'p' dos carbonos e os estados 'd' das platinas envolvidos na interação, para o sistema do intermediário 1 em Pt(111) sem adição da correção de dispersão e para o mesmo sistema com adição da correção. Em (b) temos as mesmas análises para os estados 's' e 'p' dos oxigênios e 'd' das platinas.

Observam-se que as curvas referentes às ligações Pt-C possuem o mesmo padrão para todas as superfícies, com picos sobrepostos em valores mais elevados que as respectivas energias de Fermi. Além disso, a comparação dos sistemas sem adição de dispersão (PBE) e com o funcional PBE+D3, mostrou que as alterações no perfil de densidade de estados são mínimas com a consideração das interações de van der Waals, mesmo com alterações visíveis na geometria, como mostrado na **Figura 26**.

As análises de PDOS das interações dos estados d da platina e o estado p do oxigênio mostraram sobreposição superior em relação às curvas Pt-C, indicando a importância da aproximação dos oxigênios às superfícies. Decidiu-se explorar a interação entre a platina e o oxigênio para o intermediário 1 em Pt(111), já que, o átomo de oxigênio se aproxima em 0,1 Å à platina, com a adição dos efeitos de dispersão; observaram-se mudanças mínimas nas curvas, com uma pequena melhoria na coordenação dos picos para o sistema feito com DFT-D3.

Fizeram-se, também, análises de PDOS para os sistemas com adição da solvatação implícita; as curvas são apresentadas na **Figura 34** para o sistema 5 em Pt(110). Observaram-se, assim como anteriormente, mudanças mínimas com a adição dos efeitos do solvente, apenas poucas diferenças nas coordenações dos picos, além de discretas mudanças nos alargamentos das bandas.

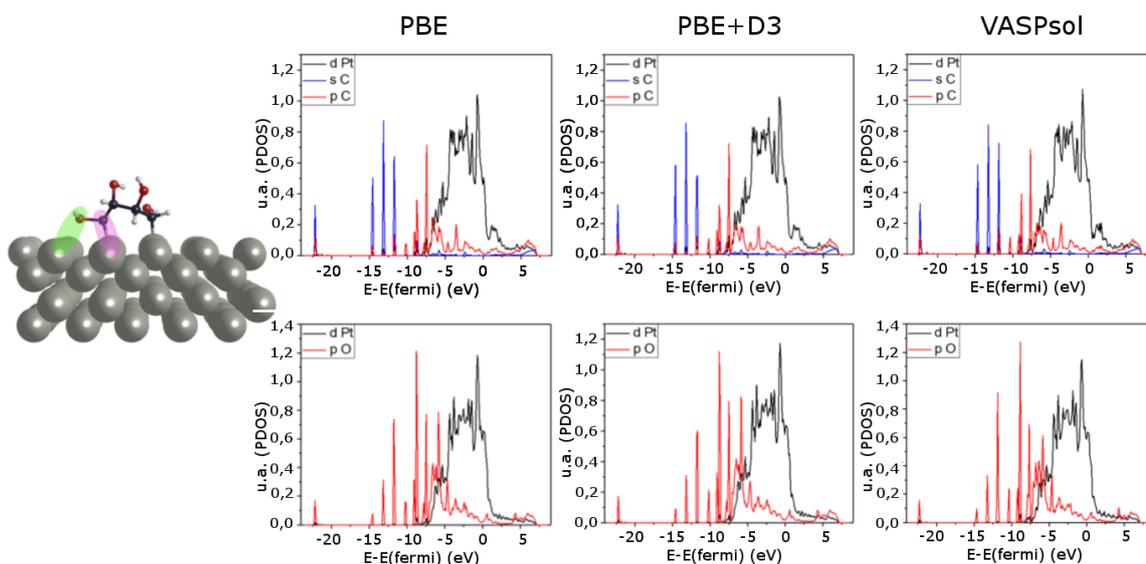


Figura 34. Curvas do PDOS para os carbonos e os oxigênios envolvidos em interação nos sistemas do intermediário 5 em Pt(110), calculadas com o funcional PBE, com a adição de correção de van der Waals (PBE+D3) e com efeitos de solvatação (VASPsol). As ligações analisadas estão em destaque na estrutura à esquerda.

5. CONCLUSÕES

5.0 Conclusões

No presente trabalho, exploraram-se cinco intermediários do eritritol, com duas desidrogenações, em três superfícies, que simulavam diferentes eletrodos de platina. Correções de van der Waals e de solvatação foram adicionadas visando aproximar algumas características dos sistemas à realidade e observar possíveis alterações nos resultados. Através do cálculo de suas energias de adsorção, pôde-se comparar os sistemas energeticamente e assim, entender quais intermediários seriam, possivelmente, mais abundantes na Reação de Eletrooxidação de Polióis.

As energias livres de adsorção foram obtidas através de duas referências diferentes; enquanto uma comparava o sistema de adsorção com o derivado de desidrogenação do eritritol livre, a outra comparava o sistema com o polioliol livre. Obtiveram-se tendências energéticas diferentes para os dois casos, onde as seletividades das superfícies se apresentaram muito similares para os derivados do polioliol livres, ao contrário do que se observou para a molécula neutra livre.

Como o trabalho é feito baseado num sistema de eletrocatalise, o uso da referência para o eritritol livre é mais interessante, além de ser mais utilizado em trabalhos similares. Para estes resultados, observou-se que a superfície Pt(110) é a superfície que mais apresenta seletividade entre todas e que o intermediário 3 é o sistema mais estável em todas as três superfícies. A adição da correção de van der Waals diminuiu todos os valores de energia obtidos e aumentou as diferenças energéticas entre os intermediários e assim, acresceu as seletividades de todas as superfícies. Já a adição da solvatação implícita mostrou um desfavorecimento energético nos sistemas em Pt(110) e nenhuma alteração na tendência energética obtida. Deste modo, tem-se que o intermediário 3 em Pt(110) é o sistema mais favorável nos funcionais PBE, PBE+D3 e com o modelo de solvatação implícita, VASPsol.

As análises de diferença de densidade de carga mostraram que há rearranjo das cargas entre os carbonos desidrogenados e as platinas, indicando ligação entre esses átomos, já a análise quantitativa, cargas de Bader, mostrou que a diferença de carga dos átomos muda pouco numericamente, durante as adsorções, e que há um fluxo de carga do orgânico para as superfícies. Através do PDOS, pôde-se concluir que as interações ocorrem principalmente entre os estados

d da platina e os estados p do carbono. Para as hidroxilas, que também mostraram interações com as superfícies pela análise de diferença de densidade de carga, notou-se ainda maior interação dos estados d da platina com os estados p do oxigênio.

As curvas de média planar da densidade de carga e de densidade de momento de dipolo indicaram que a polarizabilidade tem um papel importante neste tipo de sistema de adsorção e que se apresenta como uma das razões para a variação de função trabalho ser negativa. Além disso, pôde-se notar que a variação de momento de dipolo é dependente também da orientação do substrato; observaram-se valores diferentes para um mesmo derivado em superfícies diferentes.

6. PERSPECTIVAS FUTURAS

6.0 Perspectivas Futuras

Como perspectiva futura, visando um maior entendimento da reação de eletrooxidação de polióis, além da melhoria dos modelos já estabelecidos neste trabalho, destaca-se tanto a necessidade de se explorar outros sistemas como a adição de correções, não exploradas ainda, que aproximam mais os sistemas teóricos aos sistemas experimentais. Os principais pontos são apresentados a seguir.

- Exploração dos intermediários de desidrogenação única, de modo a entender melhor os caminhos reacionais da eletrooxidação, além da necessidade destes modelos para aplicação da correção de potencial, descrita logo abaixo;
- Adição de correção de potencial; baseado no método, apresentado por Nørskov et al⁸², que quando combinado com cálculos DFT, pode-se descrever o comportamento da energia livre da reação eletroquímica como função do potencial aplicado;
- Desenvolvimento de novas interessantes superfícies; com adição de defeitos, reconstruídas, com átomos adsorvidos etc, de modo a se expandir o conhecimento eletrônico e estrutural de diferentes eletrodos;
- Investigação da REOP para outros polióis, como o treitol, visando um entendimento maior sobre a relação entre a estrutura do poliól e os intermediários mais estáveis, além de uma possível exploração dos centros estereogênicos das moléculas.

7. REFERÊNCIAS

7.0 Referências

1. García-Muelas, R. & López, N. Collective descriptors for the adsorption of sugar alcohols on Pt and Pd(111). *J. Phys. Chem. C* **118**, 17531–17537 (2014).
2. Ragauskas, A. J. *et al.* The Path Forward for Biofuels and Biomaterials. *Science* (80-.). **311**, 484 LP-489 (2006).
3. ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Available at: <http://www.anp.gov.br>.
4. Garcia, A. C. *et al.* Strong Impact of Platinum Surface Structure on Primary and Secondary Alcohol Oxidation during Electro-Oxidation of Glycerol. *ACS Catal.* **6**, 4491–4500 (2016).
5. Liu, B. & Greeley, J. Decomposition Pathways of Glycerol via C À H , O À H , and C À C Bond Scission on Pt (111): A Density Functional Theory Study. *J. Phys. Chem. C* **115**, 19702–19709 (2011).
6. Roquet, L., Belgsir, E. M., Léger, J. M. & Lamy, C. Kinetics and mechanisms of the electrocatalytic oxidation of glycerol as investigated by chromatographic analysis of the reaction products: Potential and pH effects. *Electrochim. Acta* **39**, 2387–2394 (1994).
7. Katryniok, B. *et al.* Selective catalytic oxidation of glycerol: perspectives for high value chemicals. *Green Chem.* **13**, 1960 (2011).
8. Švitel, J. & Šturdík, E. Product yield and by-product formation in glycerol conversion to dihydroxyacetone by *Gluconobacter oxydans*. *J. Ferment. Bioeng.* **78**, 351–355 (1994).
9. Gomes, J. F. & Tremiliosi-Filho, G. Spectroscopic Studies of the Glycerol Electro-Oxidation on Polycrystalline Au and Pt Surfaces in Acidic and Alkaline Media. *Electrocatalysis* **2**, 96 (2011).
10. Kwon, Y., Birdja, Y., Spanos, I., Rodriguez, P. & Koper, M. T. M. Highly selective electro-oxidation of glycerol to dihydroxyacetone on platinum in the

- presence of bismuth. *ACS Catal.* **2**, 759–764 (2012).
11. Fernández, P. S. *et al.* Evidence for Independent Glycerol Electrooxidation Behavior on Different Ordered Domains of Polycrystalline Platinum. *ChemElectroChem* **2**, 263–268 (2015).
 12. Fernández, P. S. *et al.* Establishing a Link between Well-Ordered Pt(100) Surfaces and Real Systems: How Do Random Superficial Defects Influence the Electro-oxidation of Glycerol? *ACS Catal.* **5**, 4227–4236 (2015).
 13. Munro, I. C. *et al.* Erythritol: An interpretive summary of biochemical, metabolic, toxicological and clinical data. *Food Chem. Toxicol.* **36**, 1139–1174 (1998).
 14. Du, W.-C., Zheng, L.-P., Shi, J.-J., Xia, S.-X. & Hou, Z.-Y. Production of C2 and C3 polyols from d-sorbitol over hydrotalcite-like compounds mediated bi-functional Ni–Mg–Al–Ox catalysts. *Fuel Process. Technol.* **139**, 86–90 (2015).
 15. *Density Functional Methods in Chemistry.* **1**, (Springer-Verlag, 1991).
 16. *Density-Functional Methods in Chemistry and Materials Science.* (Wiley, 1997).
 17. Coutinho, K. *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular.* (Livraria da Física, 2007).
 18. Rappoport, D., Crawford, N., Furche, F. & Burke, K. *Which functional should I choose?* (UCI Chemistry, 2008).
 19. Vosko, S. H., Wilk, L. & Nusair, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Can. J. Phys.* **58**, 1200–1211 (1980).
 20. Perdew, J. P. *et al.* Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B* **46**, 6671–6687 (1992).
 21. Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865–3868 (1996).
 22. Perdew, J. P., Burke, K. & Wang, Y. Generalized Gradient Approximation for the Exchange-Correlation Hole of a Many-electron System. **54**, 16533–16539

- (1996).
23. Perdew, J. P. & Wang, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B* **45**, 13244–13249 (1992).
 24. Perdew, J. P., Tao, J., Staroverov, V. N. & Scuseria, G. E. Meta-generalized gradient approximation: Explanation of a realistic nonempirical density functional. *J. Chem. Phys.* **120**, 6898–6911 (2004).
 25. Becke, A. D. A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories. *J. Chem. Phys.* **98**, 1372–1377 (1993).
 26. Cramer, C. J. *Essentials of Computational Chemistry Theories and Models. Essentials of Computational Chemistry* **42**, (2004).
 27. IVDW, approximate vdW correction methods. Available at: https://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/IVDW_approximate_vdW_correction_methods.html.
 28. Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S. & Krieg, H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J. Chem. Phys.* **132**, 154104 (2010).
 29. Stefan, G., Stephan, E. & Lars, G. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *J. Comput. Chem.* **32**, 1456–1465 (2011).
 30. Tereshchuk, P., Chaves, A. S. & Da Silva, J. L. F. Glycerol adsorption on platinum surfaces: A density functional theory investigation with van der Waals corrections. *J. Phys. Chem. C* **118**, 15251–15259 (2014).
 31. Tereshchuk, P. & Da Silva, J. L. F. Ethanol and water adsorption on close-packed 3d, 4d, and 5d transition-metal surfaces: A density functional theory investigation with van der Waals correction. *J. Phys. Chem. C* **116**, 24695–24705 (2012).
 32. Tereshchuk, P. & Da Silva, J. L. F. Density functional investigation of the adsorption of ethanol-water mixture on the Pt(111) surface. *J. Phys. Chem. C* **117**, 16942–16952 (2013).

33. Sakong, S., Naderian, M., Mathew, K., Hennig, R. G. & Grob, A. Density functional theory study of the electrochemical interface between a Pt electrode and an aqueous electrolyte using an implicit solvent method. *J. Chem. Phys.* **142**, (2015).
34. Neugebauer, J. & Hickel, T. Density functional theory in materials science. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **3**, 438–448 (2013).
35. Hasnip, P. J. *et al.* Density Functional Theory in the Solid State. *Phil. Trans. R. Soc.* **372**, (2014).
36. Hammer, B. & Nørskov, J. K. B. T.-A. in C. in *Impact of Surface Science on Catalysis* **45**, 71–129 (Academic Press, 2000).
37. Kresse, G. & Joubert, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* **59**, 1758–1775 (1999).
38. Rostgaard, C. The Projector Augmented-wave Method. (2009). doi:10.1007/978-3-642-23518-4
39. Liu, X., Wang, X., Wen, A. & Yuan, Y. On the Convergence of the Self-Consistent Field Iteration in Kohn-Sham Density Functional Theory. *ArXiv e-prints* (2013).
40. Leung, T. C., Kao, C. L., Su, W. S., Feng, Y. J. & Chan, C. T. Relationship between surface dipole, work function and charge transfer: Some exceptions to an established rule. *Phys. Rev. B* **68**, 195408 (2003).
41. Kiejna, A. & Wojciechowski, K. F. Work function of metals: Relation between theory and experiment. *Prog. Surf. Sci.* **11**, 293–338 (1981).
42. Hölzl, J., Schulte, F. K. & Wagner, H. *Solid Surface Physics (Springer Tracts in Modern Physics)*. (Springer-Verlag, 1979).
43. Wigner, E. & Bardeen, J. Theory of the Work Functions of Monovalent Metals. *Phys. Rev.* **48**, 84–87 (1935).
44. Michaelides, A., Hu, P., Lee, M.-H., Alavi, A. & King, D. A. Resolution of an Ancient Surface Science Anomaly: Work Function Change Induced by N

- Adsorption on W_{100} . *Phys. Rev. Lett.* **90**, 246103 (2003).
45. Shustorovich, E. & Baetzold, R. C. A new polarization model of changes in the work function for bare and covered transition metal surfaces. *Appl. Surf. Sci.* **11–12**, 693–702 (1982).
 46. Gossenberger, F., Roman, T., Forster-Tonigold, K. & Groß, A. Change of the work function of platinum electrodes induced by halide adsorption. *Beilstein J. Nanotechnol.* **5**, 152–161 (2014).
 47. The VASP site, about VASP. Available at: www.vasp.at.
 48. IBRION-tag, NFREE-tag. Available at:
<http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/guide/node110.html>.
 49. Press, W. H., Teukolsky, S. A., Vetterling, W. T. & Flannery, B. P. *Numerical Recipes in C: The Art of Scientific Computing*. (Cambridge University Press New York, 1992).
 50. Gaussian - Expanding the limits of computational chemistry. Available at: gaussian.com.
 51. Avogadro - Free cross-platform molecular editor. Available at:
<https://avogadro.cc>.
 52. Visualization for Electronic and Structural Analysis - VESTA. Available at:
<http://jp-minerals.org/vesta/en/>.
 53. ChemCraft. Available at: <https://www.chemcraftprog.com>.
 54. Howalt, J. G., Bligaard, T., Rossmeisl, J. & Vegge, T. DFT based study of transition metal nano-clusters for electrochemical NH_3 production. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 7785 (2013).
 55. Ewing, G. E. Infrared Spectroscopy. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **23**, 141–164 (1972).
 56. McDonald, R. S. Review: infrared spectrometry. *Anal. Chem.* **58**, 1906–1925 (1986).

57. Karhánek, D. Downloads. (2011). Available at:
<http://homepage.univie.ac.at/david.karhanek/downloads.html>.
58. Baroni, S., De Gironcoli, S., Dal Corso, A. & Giannozzi, P. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. *Rev. Mod. Phys.* **73**, 515–562 (2001).
59. Density Functional Perturbation Theory. Available at:
http://cmt.dur.ac.uk/sjc/thesis_prt/node39.html.
60. Dzade, N. Y., Roldan, A. & De Leeuw, N. H. Structures and Properties of As(OH)₃ Adsorption Complexes on Hydrated Mackinawite (FeS) Surfaces: A DFT-D2 Study. *Environ. Sci. Technol.* **51**, 3461–3470 (2017).
61. Filhol, J. S. & Neurock, M. Elucidation of the electrochemical activation of water over Pd by first principles. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **45**, 403–406 (2006).
62. Mathew, K., Sundararaman, R., Letchworth-Weaver, K., Arias, T. A. & Hennig, R. G. Implicit solvation model for density-functional study of nanocrystal surfaces and reaction pathways. *J. Chem. Phys.* **140**, 1–9 (2014).
63. Mathew, K. & Hennig, R. *Implicit self-consistent description of electrolyte in plane-wave density-functional theory.* (2016).
64. UF|VASPsol Solid/Liquid interfaces for DFT code VASP. Available at:
<http://vaspsol.mse.ufl.edu>.
65. Yu, M. & Trinkle, D. R. Accurate and efficient algorithm for Bader charge integration. *J. Chem. Phys.* **134**, 1–8 (2011).
66. Code: Bader Charge Analysis. Available at:
<http://www.anp.gov.br/wwwanp/publicacoes/anuario-estatistico/3819-anuario-estatistico-2017#Seção 4>.
67. Skúlason, E. Bader Analysis: Calculating the Charge on Individual Atoms in Molecules & Crystals. Available at:
[file:///home/gabriela/Downloads/egillsk_bader_pres_150206\(1\).pdf](file:///home/gabriela/Downloads/egillsk_bader_pres_150206(1).pdf).
68. Tang, W., Sanville, E. & Henkelman, G. A grid-based Bader analysis algorithm

- without lattice bias. *J. Phys. Condens. Matter* **21**, (2009).
69. Bader, R. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*. (Clarendon Press, 1994).
 70. Tereshchuk, P., Amaral, R. C., Seminovski, Y. & Da Silva, J. L. F. Glycerol adsorption on a defected Pt₆/Pt(100) substrate: a density functional theory investigation within the D3 van der Waals correction. *RSC Adv.* **7**, 17122–17127 (2017).
 71. Zeng, Z., Da Silva, J. L. F. & Li, W. Theory of nitride oxide adsorption on transition metal (111) surfaces: a first-principles investigation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 2459–2470 (2010).
 72. Smart, L. E. & Moore, E. A. *Solid State Chemistry: An Introduction*. (Taylor & Francis, 2005).
 73. Ashcroft, N. W. & Mermin, N. D. *Física do Estado Sólido*. (CENGAGE, 2011). doi:9788522121397
 74. Borg, R. J. & Dienes, G. J. *The Physical Chemistry of Solids*.
 75. Technical data for Platinum. Available at:
<http://periodictable.com/Elements/078/data.html>.
 76. Tran, R. *et al.* Surface energies of elemental crystals. *Sci. Data* **3**, 160080 (2016).
 77. Huber, K. P. & Herzberg, G. *Molecular Spectra and Molecular Structure*. (Van Nostrand Reinhold Co., 1979).
 78. Experimental Bond Lengths - Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase. Available at:
<https://cccbdb.nist.gov/expbondlengths1.asp>.
 79. Michaelson, H. B. The Work Function of the Elements and its Periodicity. *J. Appl. Phys.* **48**, 4729–4733 (1977).
 80. Salmerón, M., Ferrer, S., Jazzar, M. & Somorjai, G. Photoelectron-Spectroscopy Study of the Electronic Structure of Au and Ag Overlayers on Pt(100), Pt(111) and Pt(997) Surfaces. *Phys. Rev. B* **28**, 6758–6765 (1983).

81. Vanselow, R. & Li, X. The Work Function of Kinked Areas on Clean, Thermally Rounded Pt and Rh Crystallites: Its Dependence on the Structure of Terraces and Edges. *Surf. Sci.* **264**, (1992).
82. Nørskov, J. K. *et al.* Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel cell cathode. *J. Phys. Chem. B* **108**, 17886–17892 (2004).

ANEXOS

ANEXOS

Anexo I – Tabelas contendo as frequências vibracionais calculadas

As frequências vibracionais foram calculadas para todos os sistemas e moléculas isoladas envolvidos, tanto com o funcional PBE como para o funcional PBE com correção de van der Waals.

Tabela 1. Frequências vibracionais para os sistemas em Pt(111), Pt(100) e Pt(110) com o funcional PBE.

Inter.	Pt(111)				
	1	2	3	4	5
Modo Vibracional	Frequência (cm ⁻¹)				
1	3689,10	3708,94	3609,28	3603,10	3642,70
2	3625,21	3665,48	3463,94	3594,14	3607,89
3	3416,87	3515,80	3208,34	3395,22	3575,73
4	3045,86	3338,57	3181,38	3352,87	3549,42
5	2986,50	3043,84	3053,21	3032,40	3007,48
6	2952,81	2945,19	3009,69	2997,99	2973,52
7	2835,71	2931,60	2948,34	2955,28	2958,73
8	2569,90	2926,82	2908,31	2942,30	2788,54
9	1431,99	1430,82	1399,85	1428,78	1367,28
10	1367,88	1378,11	1387,58	1418,35	1355,15
11	1348,64	1365,74	1347,74	1365,65	1351,43
12	1341,71	1335,78	1331,20	1347,59	1343,25
13	1318,94	1325,77	1289,22	1328,17	1312,68
14	1309,84	1303,74	1264,70	1298,86	1294,08
15	1290,23	1260,87	1234,85	1262,42	1239,94
16	1276,13	1232,12	1228,89	1217,99	1196,37
17	1244,10	1206,09	1185,92	1175,91	1160,70
18	1230,89	1143,29	1150,55	1160,95	1141,85
19	1190,29	1140,54	1119,13	1099,70	1099,88
20	1126,28	1089,85	1087,20	1040,90	1092,67
21	1104,48	1050,51	1065,71	1027,75	1067,87
22	1054,45	1021,09	1009,73	1010,79	1022,58
23	1030,75	993,42	979,45	980,11	1017,73
24	1000,00	952,69	966,19	957,01	975,26
25	971,50	925,62	944,41	943,17	934,20
26	952,77	859,62	882,21	900,14	894,25
27	864,30	777,52	816,35	748,62	811,69
28	753,63	738,38	666,49	732,09	767,14

29	619,83	656,14	616,06	643,72	649,61
30	595,54	607,92	560,14	565,27	624,97
31	575,18	571,61	534,25	564,24	585,13
32	518,61	508,33	513,65	509,13	513,03
33	472,05	479,40	475,47	481,48	431,55
34	452,45	400,29	454,44	448,67	415,10
35	407,85	397,81	444,16	356,57	400,03
36	386,81	366,69	408,89	350,76	396,94
37	351,20	301,72	375,65	316,41	349,96
38	331,11	281,19	335,37	278,50	313,38
39	277,79	240,70	278,57	270,46	275,76
40	232,17	231,03	260,55	254,23	271,44
41	169,66	222,62	236,70	236,48	245,26
42	134,36	189,20	223,30	217,24	238,97

Inter. Modo Vibracional	Pt(100)				
	1	2	3	4	5
	Frequência (cm ⁻¹)				
1	3703,42	3753,62	3695,01	3741,92	3686,32
2	3621,19	3651,58	3578,16	3648,11	3448,56
3	3512,90	3639,45	3548,86	3550,95	3425,10
4	3380,63	3322,38	3506,86	3464,27	3285,94
5	2989,22	3002,45	3037,85	3045,10	3013,60
6	2929,29	2976,97	2957,84	2992,09	3005,10
7	2915,06	2958,31	2910,92	2985,05	2957,38
8	2835,05	2920,08	2860,89	2935,01	2933,59
9	1437,76	1449,73	1409,81	1441,00	1372,62
10	1384,43	1387,63	1352,51	1425,99	1360,33
11	1366,40	1354,63	1345,56	1371,75	1338,41
12	1331,64	1302,75	1308,25	1349,57	1323,39
13	1326,70	1271,85	1284,46	1315,74	1312,15
14	1307,97	1265,97	1271,14	1296,01	1264,25
15	1273,85	1237,04	1250,58	1241,30	1233,58
16	1255,59	1199,03	1174,79	1193,98	1205,34
17	1234,89	1183,24	1165,20	1186,71	1180,12
18	1207,85	1170,60	1149,91	1181,19	1151,65
19	1183,72	1089,37	1106,76	1096,36	1100,72
20	1140,34	1037,96	1060,37	1049,65	1086,47
21	1093,51	1030,98	1036,13	1002,27	1054,35
22	1054,14	1013,27	1005,21	989,64	1010,92
23	1033,86	996,75	993,98	964,15	978,84
24	1006,90	957,18	956,54	943,30	921,05
25	967,58	908,17	926,08	884,56	876,18
26	887,87	848,86	852,19	835,86	863,32
27	840,62	772,26	839,38	786,84	796,27
28	735,69	738,41	669,58	714,08	734,25

29	583,90	712,12	622,48	682,43	679,28
30	547,92	659,82	539,63	629,59	649,14
31	509,64	575,09	499,60	531,83	624,52
32	457,06	477,86	474,36	499,50	547,48
33	433,85	395,30	450,29	420,78	545,29
34	388,55	376,18	424,74	401,25	492,95
35	383,45	354,37	404,87	374,96	447,37
36	372,42	324,00	360,46	357,96	384,91
37	359,70	311,26	322,07	311,29	357,15
38	313,84	283,62	283,65	270,12	316,75
39	267,27	246,43	260,30	259,01	287,32
40	208,72	221,97	252,63	226,04	273,36
41	168,49	216,10	238,60	204,16	261,07
42	140,27	155,45	213,72	198,76	235,90

Inter. Modo Vibracional	Pt(110)				
	1	2	3	4	5
	Frequência (cm ⁻¹)				
1	3683,90	3710,29	3592,58	3735,85	3682,27
2	3667,28	3564,72	3581,71	3650,31	3643,37
3	3400,22	3514,68	3440,26	3496,48	3623,87
4	3098,44	3028,48	3373,18	3492,78	3590,40
5	3019,96	2985,59	3098,79	3018,42	2992,59
6	2997,14	2962,39	2951,18	2981,14	2969,74
7	2964,80	2940,35	2944,76	2935,24	2945,30
8	2884,10	2917,81	2906,64	2923,43	2935,13
9	1431,39	1468,25	1421,22	1435,72	1372,07
10	1375,09	1418,67	1381,11	1419,33	1363,26
11	1367,07	1354,39	1341,84	1410,50	1337,55
12	1335,32	1333,56	1336,08	1362,04	1316,21
13	1329,50	1296,38	1295,10	1339,14	1312,86
14	1301,27	1281,69	1278,81	1307,71	1282,87
15	1272,60	1268,55	1247,49	1286,95	1226,61
16	1261,41	1242,65	1222,85	1231,97	1200,40
17	1242,19	1212,39	1170,55	1198,17	1154,84
18	1208,02	1191,46	1153,31	1177,51	1127,54
19	1175,48	1079,87	1126,49	1127,68	1096,07
20	1155,41	1055,93	1065,48	1077,04	1080,77
21	1054,34	1050,99	1057,49	1038,26	1049,90
22	1042,81	1019,99	1033,48	1024,51	1016,09
23	1035,10	967,11	990,58	964,27	999,33
24	1020,17	939,52	947,80	951,35	973,13
25	979,87	889,64	926,58	902,02	892,74
26	883,86	858,31	898,48	861,37	822,97
27	812,24	838,02	830,86	756,91	786,69
28	720,58	756,71	670,44	681,83	758,40

29	672,94	714,77	645,46	650,67	671,57
30	659,88	628,93	628,40	615,18	629,67
31	594,08	531,23	558,61	543,52	587,10
32	523,51	487,61	516,62	499,74	533,05
33	486,39	435,65	478,58	399,07	484,47
34	473,31	401,01	462,16	369,04	443,21
35	423,73	389,15	423,74	319,38	406,62
36	380,24	376,62	392,22	300,16	357,88
37	332,58	348,01	368,74	289,59	343,99
38	304,29	328,47	332,92	254,82	328,63
39	296,02	288,73	281,53	231,42	294,74
40	227,26	266,13	262,25	226,60	278,66
41	208,55	236,69	246,33	216,71	254,37
42	158,99	220,39	233,08	201,30	228,08

Tabela 2. Frequências vibracionais para as moléculas isoladas, Eritritol e H₂, com funcional PBE.

Moléculas Isoladas					
Eritritol				H2	
Modo Vibracional	Frequência (cm ⁻¹)	Modo Vibracional	Frequência (cm ⁻¹)	Modo Vibracional	Frequência (cm ⁻¹)
1	3748,46	25	1076,14	1	4321,47
2	3727,97	26	1065,16		
3	3578,12	27	1051,44		
4	3460,73	28	1023,12		
5	3029,46	29	994,51		
6	3001,31	30	963,18		
7	2966,94	31	943,16		
8	2942,49	32	893,61		
9	2939,83	33	773,72		
10	2907,34	34	748,04		
11	1454,56	35	686,14		
12	1446,04	36	580,17		
13	1431,63	37	517,69		
14	1392,08	38	470,45		
15	1386,22	39	353,70		
16	1361,71	40	342,19		
17	1327,01	41	326,47		
18	1324,53	42	271,42		
19	1289,74	43	255,32		
20	1237,04	44	239,48		
21	1209,16	45	227,77		
22	1202,65	46	198,35		

23	1186,24	47	125,62
24	1169,60	48	68,28

Tabela 3. Frequências vibracionais para os sistemas em Pt(111), Pt(100) e Pt(110) com o funcional PBE e correção de van der Waals.

Inter.	Pt(111)				
	1	2	3	4	5
Modo Vibracional	Frequência (cm ⁻¹)				
1	3603,04	3705,08	3591,47	3588,99	3637,32
2	3490,10	3662,67	3455,54	3581,55	3589,05
3	3386,10	3478,13	3164,67	3361,69	3565,48
4	3026,21	3312,22	3143,88	3333,48	3553,02
5	3014,41	3048,64	3051,56	3030,28	3009,65
6	2953,86	2954,20	3009,26	3000,44	2975,92
7	2891,77	2937,40	2954,66	2957,02	2955,76
8	2276,68	2933,23	2914,46	2944,38	2726,00
9	1415,97	1431,38	1398,39	1427,24	1369,00
10	1363,73	1373,40	1387,25	1415,40	1352,60
11	1347,62	1367,74	1343,56	1365,55	1349,40
12	1344,99	1335,22	1330,84	1346,04	1343,25
13	1317,70	1324,39	1286,65	1329,38	1310,63
14	1310,24	1296,51	1265,05	1298,74	1290,03
15	1277,51	1254,03	1234,15	1260,38	1239,46
16	1241,74	1226,47	1229,92	1218,00	1194,22
17	1223,09	1202,22	1184,72	1177,78	1158,90
18	1192,39	1143,02	1150,35	1161,60	1142,50
19	1168,79	1125,05	1118,94	1101,40	1100,68
20	1120,82	1068,29	1088,25	1044,96	1090,76
21	1113,12	1051,10	1070,79	1028,19	1068,17
22	1049,89	1023,63	1013,20	1012,10	1027,88
23	1031,91	999,30	982,64	981,13	1020,42
24	1003,75	954,42	966,83	956,69	979,39
25	984,61	925,52	946,25	945,39	932,24
26	953,68	858,30	885,43	901,56	896,12
27	859,69	770,21	820,20	749,64	814,85
28	756,31	756,63	665,36	737,94	768,24
29	622,45	668,97	615,03	650,21	662,96
30	597,80	630,13	562,08	572,29	634,72
31	584,31	587,57	547,04	569,10	590,44
32	551,58	523,56	522,50	515,05	514,17
33	493,45	486,63	477,53	490,23	435,65
34	454,06	415,50	463,11	455,29	417,31
35	427,32	384,91	450,63	357,72	413,32
36	416,44	368,47	411,38	352,28	397,76
37	399,10	307,47	375,46	319,16	350,72
38	326,60	291,34	338,34	283,31	312,40
39	274,36	266,85	286,74	268,48	280,11
40	232,62	233,47	261,93	255,77	276,74

41	180,69	229,12	241,31	243,68	252,32
42	154,27	205,51	230,57	227,18	248,52
Pt(100)					
Inter.	1	2	3	4	5
Modo Vibracional	Frequência (cm⁻¹)				
1	3714,60	3758,89	3690,11	3747,79	3689,49
2	3569,16	3632,47	3550,06	3640,44	3414,06
3	3515,88	3614,27	3507,03	3548,90	3386,48
4	3328,71	3263,40	3478,77	3467,12	3211,22
5	2996,94	3009,12	3032,83	3045,72	3016,14
6	2908,10	2983,59	2962,82	2991,55	3006,69
7	2883,80	2959,33	2919,90	2982,36	2956,01
8	2839,56	2921,70	2827,01	2928,94	2944,59
9	1424,58	1450,73	1404,63	1440,98	1373,59
10	1384,44	1390,83	1351,48	1425,49	1360,64
11	1361,07	1351,43	1344,74	1372,66	1339,28
12	1335,06	1305,13	1301,17	1350,08	1321,20
13	1329,39	1273,13	1281,85	1317,65	1310,72
14	1308,58	1260,25	1270,03	1294,71	1264,76
15	1267,92	1237,38	1250,20	1241,33	1234,62
16	1253,71	1201,01	1176,03	1193,83	1204,05
17	1234,56	1188,66	1161,34	1186,37	1177,37
18	1211,90	1173,42	1150,87	1181,26	1152,66
19	1187,42	1089,41	1101,01	1098,92	1102,48
20	1140,24	1043,32	1060,23	1055,84	1086,09
21	1093,10	1035,71	1043,69	1005,35	1055,33
22	1060,34	1010,53	1004,16	995,49	1013,70
23	1031,20	990,79	997,61	965,96	981,87
24	1009,58	961,96	953,84	947,36	919,93
25	972,06	906,11	925,62	886,69	876,90
26	885,06	847,11	852,34	840,24	863,14
27	839,70	783,15	845,11	794,52	799,86
28	729,25	752,18	674,59	727,06	732,90
29	589,96	739,02	627,60	683,48	694,14
30	552,51	663,81	551,02	633,72	653,51
31	499,27	577,98	518,99	535,87	640,87
32	457,66	483,26	484,44	500,43	570,53
33	423,65	417,40	465,59	424,35	556,69
34	398,15	388,19	448,02	407,89	504,86
35	382,07	366,65	418,28	376,92	446,91
36	353,38	329,14	353,05	359,41	386,30
37	344,01	319,73	320,11	314,17	359,10
38	315,43	296,04	292,03	272,95	326,94
39	273,91	251,60	265,32	262,71	296,80
40	212,81	227,76	258,59	227,54	275,44
41	169,63	223,26	246,14	201,28	263,95
42	139,82	164,62	231,92	195,47	229,79
Pt(110)					
Inter.	1	2	3	4	5
Modo Vibracional	Frequência (cm⁻¹)				

1	3678,42	3716,14	3562,56	3735,03	3669,56
2	3663,57	3550,07	3561,47	3651,21	3639,10
3	3320,08	3425,64	3416,61	3469,39	3621,20
4	3065,11	3029,22	3340,06	3444,99	3588,11
5	3017,71	2971,11	3096,88	3012,81	2999,69
6	2986,51	2950,58	2957,74	2976,84	2962,28
7	2973,71	2916,93	2944,83	2877,66	2945,73
8	2827,90	2859,15	2913,26	2811,66	2933,41
9	1417,83	1486,42	1420,89	1431,47	1371,78
10	1374,08	1417,09	1386,40	1424,67	1364,77
11	1366,19	1354,98	1343,52	1398,45	1335,58
12	1331,31	1332,63	1334,91	1360,00	1314,32
13	1327,31	1294,78	1292,77	1347,98	1311,38
14	1305,83	1284,45	1276,79	1305,44	1282,62
15	1270,70	1262,72	1248,12	1280,89	1225,22
16	1264,44	1240,35	1222,36	1237,27	1200,18
17	1247,73	1209,62	1172,64	1199,14	1154,69
18	1209,26	1194,26	1154,94	1173,81	1125,17
19	1169,17	1081,15	1125,02	1142,44	1095,34
20	1157,70	1060,33	1069,40	1073,76	1080,21
21	1056,89	1046,51	1060,31	1045,96	1052,73
22	1048,86	1020,12	1035,07	1035,04	1021,03
23	1035,24	970,76	994,43	973,08	1002,58
24	1023,71	944,64	950,33	950,77	975,75
25	985,75	893,39	928,73	905,18	893,93
26	888,36	877,57	902,83	864,42	823,63
27	815,25	850,46	834,07	776,24	786,09
28	728,10	766,01	686,65	691,83	757,06
29	675,32	719,67	658,79	654,56	681,49
30	661,69	634,12	640,52	623,55	638,02
31	614,97	537,30	561,87	586,28	591,36
32	530,87	494,94	522,77	533,96	546,06
33	489,61	445,44	480,96	399,61	491,63
34	476,31	405,17	471,08	376,55	446,19
35	427,60	392,14	430,10	312,85	407,26
36	380,46	379,70	396,82	300,81	358,23
37	334,89	360,93	370,69	269,40	348,80
38	304,07	328,80	334,54	262,84	332,85
39	297,44	296,33	297,39	241,47	298,95
40	246,76	274,56	265,09	234,53	283,61
41	204,62	241,07	252,08	214,77	258,40
42	156,45	230,22	238,04	194,06	233,59

Tabela 4. Frequências vibracionais para as moléculas isoladas, Eritritol e H₂, com funcional PBE e correção de van der Waals.

Moléculas Isoladas					
Eritritol			H ₂		
Modo Vibracional	Frequência (cm ⁻¹)	Modo Vibracional	Frequência (cm ⁻¹)	Modo Vibracional	Frequência (cm ⁻¹)
1	3753,34	25	1077,34	1	4317,28

2	3729,47	26	1067,35
3	3577,60	27	1053,59
4	3454,87	28	1025,02
5	3031,80	29	995,86
6	3003,93	30	964,47
7	2968,55	31	945,00
8	2946,68	32	895,89
9	2941,62	33	776,42
10	2908,62	34	751,82
11	1454,38	35	688,66
12	1446,58	36	581,52
13	1432,69	37	519,85
14	1392,23	38	471,28
15	1388,31	39	355,48
16	1363,49	40	344,55
17	1327,76	41	328,19
18	1324,98	42	271,07
19	1290,90	43	255,73
20	1237,85	44	241,48
21	1209,74	45	225,48
22	1202,79	46	200,06
23	1187,02	47	124,89
24	1169,36	48	67,76

Anexo II – Curvas de potencial eletrostático para os sistemas calculados com PBE e suas respectivas variações de Função Trabalho em eV.

