UNIVERSIDADE DE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS

Raquel Costabile Bezerra

Estudo da Adsorção de Álcoois sobre *Clusters* e Superfícies de Metais de Transição Utilizando a Teoria do Funcional da Densidade

Manaus

2020

Raquel Costabile Bezerra

Estudo da Adsorção de Álcoois sobre *Clusters* e Superfícies de Metais de Transição Utilizando a Teoria do Funcional da Densidade

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal do Amazonas, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Química na area de concentração em Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Raimundo Ribeiro Passos

Coorientador: Prof. Dr. Juarez Lopes Ferreira da Silva

Manaus

2020

Ficha Catalográfica

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

Bezerra, Raquel Costabile
B574e Estudo da Adsorção de Álcoois sobre Clusters e Superfícies de Metais de Transição Utilizando a Teoria do Funcional da Densidade / Raquel Costabile Bezerra . 2020
171 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Raimundo Ribeiro Passos
Coorientador: Juarez Lopes Ferreira da Silva
Tese (Doutorado em Físico-Química) - Universidade Federal do Amazonas.

1. Clusters. 2. superfícies. 3. adsorção . 4. álcool. 5. química quântica. I. Passos, Raimundo Ribeiro. II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

Estudo da Adsorção de Álcoois sobre *Clusters* e Superfícies de Metais de Transição Utilizando a Teoria do Funcional da Densidade.

RAQUEL COSTABILE BEZERRA

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

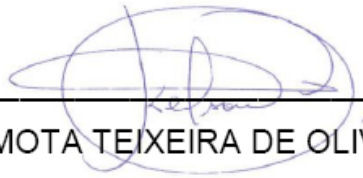
Aprovada em 29 de outubro de 2020.



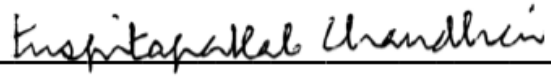
DR. RAIMUNDO RIBEIRO PASSOS (DQ/UFAM)
Presidente/Orientador



DR. HIDEMBERGUE ORDOZGOITH DA FROTA (DF/UFAM)
Membro Externo



DR. KELSON MOTA TEIXEIRA DE OLIVEIRA (DQ/UFAM)
Membro Interno



DR. PUSPITAPALLAB CHAUDHURI (DF/UFAM) Membro Externo



DR. EMERSON DA COSTA RIOS (DQ/UFAM)
Membro Interno

Universidade Federal do Amazonas
Manaus, 29 de outubro de 2020.

Este trabalho é dedicado à minha mãe, Maria Helena.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por todas as graças concedidas durante este trabalho.

Agradeço ao Prof. Dr. Raimundo Ribeiro Passos pela orientação, incentivo e conselhos ao longo destes anos e ao Prof. Dr. Juarez L. F. Da Silva pela coorientação e pela oportunidade de trabalhar um ano no grupo de Teoria Quântica de Nanomateriais (*Quantum Theory of Nanomaterials* - QTNano) no Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, disponibilizando os recursos necessários para que eu pudesse desenvolver minhas atividades.

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFAM, particularmente aos coordenadores Prof. Dr. Leandro Aparecido Pocrifka e Prof. Dr. Paulo Rogério da Costa Couceiro, pelo apoio.

Agradeço ao Prof. Dr. Renato Garcia de Freitas Sobrinho da Universidade Federal do Mato Grosso e todo o seu grupo por me receber durante um semestre para realizar parte do meu trabalho.

Agradeço à CAPES pelo suporte financeiro através da bolsa concedida; à FAPEAM e UFAM pelos auxílios durantes viagens em missão de estudo e ao CISC na USP pelo suporte técnico do cluster local e eniac, nos quais foram realizados os cálculos.

Agradeço à minha família, minha mãe Maria Helena e meus irmãos Emanuel, Rafael, Quesia e Keren.

Agradeço a todos os membros do grupo QTNano, particularmente ao Paulo Mendes pela colaboração e paciência, à Krys e Carina (da UFPEL), Vivianne, Larissa, Johnatan, Rafael Besse, Augusto, Priscilla, Karla, Mailde, Naidel, Lucas Verga, Julian, Srikanth e a Jaque (auxiliar de coordenação). E também aos meus colegas Renyer, Raquel Lima, Jéssica e Fagnaldo da UFAM.

RESUMO

BEZERRA, R. C. **Estudo da Adsorção de Álcoois sobre *Clusters* e Superfícies de Metais de Transição Utilizando a Teoria do Funcional da Densidade**. 2020. 173p. - Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2020.

Este trabalho foi motivado pela dificuldade na quebra de moléculas alcoólicas de pequenas cadeias carbônicas em células a combustível de álcool direto, sobre superfícies de catalisadores à base de platina. Apesar do número extensivo de pesquisas se basear na natureza do catalisador, a interação do álcool com o catalisador ainda não é totalmente compreendida em escala atômica. Assim, este trabalho apresenta uma investigação teórica com base na Teoria do Funcional da Densidade usando o funcional de troca e correlação PBE proposto por Perdew–Burke–Ernzerhoff, acrescentado a correção D3 proposta por Grimme para considerar as interações de van der Waals, a fim de obter um melhor entendimento do processo de adsorção do metanol, etanol e etilenoglicol sobre metais de transição (MT). Esta investigação envolveu duas abordagens: (*i*) o estudo da adsorção do metanol, etanol e etilenoglicol sobre *clusters* de MT_{15} e, (*ii*) o estudo da adsorção do etilenoglicol sobre superfícies baseada na Pt(100). Da primeira, observou-se que a molécula de álcool se aproxima do metal de transição, preferencialmente, por meio do átomo de oxigênio mantendo uma distância de 2 Å e com a ligação C−C inclinada em relação à posição dos átomos metálicos que interagem com a molécula. No caso do etilenoglicol, a adsorção ocorre tanto por um quanto pelos dois átomos de O e, neste último modo de adsorção, a ligação C−C fica quase paralela aos metais interagentes. A adsorção não afeta a estrutura dos *clusters* e na molécula a principal variação é o alongamento das ligações C−O e O−H em até cerca de 3 %. As variações nas cargas indicam transferência de carga da molécula para o *cluster* e do *cluster* para a molécula, para alguns casos etilenoglicol/*cluster*. Dependendo do metal de transição, a adsorção causa perturbação local ou estendida na densidade eletrônica. Do estudo da adsorção do etilenoglicol sobre Pt(100), observa-se a adsorção da molécula por um ou dois átomos de O, sendo que a interação com dois átomos de O é mais intensa, segundo as energias de interação. Na adsorção do etilenoglicol superfícies, houve um alongamento da ligação C1−O1 (com O1 ligado ao metal) e um encurtamento da ligação C2−O2 para a adsorção via um átomo de O e, para ambos os átomo de O adsorvidos, as duas ligações C−O sofrem extensão. Observou-se ainda uma grande variação nos diedrais OCCO devido às rotações das moléculas. A introdução do dopante (MT) na platina, mesmo não causando mudanças significativas nas propriedades de superfície limpa, alterou a intensidade da adsorção do etilenoglicol, principalmente quando o dopante ocupou um sítio (catiônico) na superfície. Mudança na carga efetiva da molécula indicou a transferência de carga

da molécula para a superfície. Assim, o entendimento da forma e da intensidade com que ocorre a adsorção de álcoois ajuda a clarear a compreensão desse processo.

Palavras-chave: *Clusters*, superfícies, adsorção, álcool, química quântica, simulação.

ABSTRACT

BEZERRA, R. C. **Study of the Adsorption of Alcohols on Metal-Transiton Clusters and Surfaces using the Theory Functional Density**. 2020. 173p. - Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2020.

This work was motivated by the difficulty in breaking alcoholic molecules of small carbon chains in fuel cells of direct alcohol, on surfaces of platinum-based catalysts. Although the extensive number of studies is based on the nature of the catalyst, the interaction between alcohol and catalyst is not yet fully understood on atomic scale. Thus, this work presents a theoretical investigation based on the Density Functional Theory using the PBE exchange and correlation functional proposed by Perdew–Burke–Ernzerhoff, added by the D3 correction proposed by Grimme to consider the van der Waals interactions, in order to obtain a better understanding about the adsorption process of methanol, ethanol and ethylene glycol on transition metals (MT). This investigation involved two approaches: (*i*) the study of the adsorption of methanol, ethanol and ethylene glycol on *clusters* of MT_{15} and (*ii*) the study of ethylene glycol adsorption on surfaces based on Pt(100). From the first, it was observed that the alcohol molecule approximates of the transition metal, preferentially, through the oxygen atom, maintaining a distance of 2 Å and with the C−C bond tilted in relation to the position of the metal atoms that interact with the molecule. In the case of ethylene glycol, the adsorption occurs by one and by the two atoms of O and, in the latter mode of adsorption, the C−C bond is almost parallel to the interacting metals. Adsorption does not affect the structure of *clusters* and for the molecule the main variation is the elongation of the C−O and O−H bonds by up to about 3 %. Variations in charges indicate charge transfer from the molecule to *cluster* and from *cluster* to the molecule, in some of the cases of ethylene glycol/*cluster* systems. Depending on the transition metal, adsorption causes local or extended disturbance in the electronic density. From the study of the adsorption of ethylene glycol on Pt(100), the adsorption of the molecule by one or two atoms of O is observed, and the interaction with two O atoms is more intense, according to the energies of interaction. In the adsorption of ethylene glycol to surfaces, there was an elongation of the C1−O1 bond (with O1 attached to the metal) and a shortening of the C2−O2 bond for adsorption via a O atom and, for both adsorbed O atoms, the two CO bonds undergo extension. There was also a great variation in the dihedrals OCCO due to the rotation of the molecules. The introduction of dopant (MT) in platinum, even without causing significant changes in the clean surface properties, it changed the intensity of ethylene glycol adsorption, especially when the dopant occupied a (cationic) site on the surface. Change in the effective charge of the molecule indicated the charge

transfer of the molecule to the surface. Thus, understanding the form and intensity with which the adsorption of alcohols occurs helps to clarify the understanding of this process.

Keywords: Clusters, surfaces, adsorption, alcohol, quantum chemistry, simulation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema de uma DAFC: no ânodo, o álcool é oxidado produzindo CO_2, prótons (H^+) e elétrons (e^-), sendo os H^+ transportados para o cátodo por um meio eletrolítico, enquanto os elétrons são conduzidos por um circuito externo e, no cátodo, ocorre a produção de água devido a redução do O_2. 29

Figura 2 – Esquema de um ciclo autoconsistente segundo a abordagem com base na DFT. 49

Figura 3 – Em (A) é mostrado um exemplo de *cluster* numa caixa de simulação usando para o *cluster* de prata contendo quinze átomos. Enquanto em (B) tem-se o modelo de *slab* utilizado para descrever a superfície Pt(100). 53

Figura 4 – Conformação diédrica alternada do metanol próxima à 60°. Os números em cima dos átomos são suas cargas efetivas e os números à direita indicam os comprimentos de ligação em Å. O número em negrito abaixo da estrutura corresponde à sua energia de ligação em eV. 58

Figura 5 – Conformações *gauche* (alternada) e *anti* do etanol. Os números em cima dos átomos indicam as cargas efetivas nos mesmos e o ângulo diedral que define sua estrutura. O número embaixo da estrutura se refere à sua energia de ligação em eV. 58

Figura 6 – Carga efetiva sobre isômeros do etilenoglicol que apresentam a mais baixa (0 meV) e outro de mais alta (133 meV) energia relativa, junto com suas respectivas energias de ligação em eV. 59

Figura 7 – Configurações putativas de mínimo global para os MT_{15} calculadas via DFT-PBE+D3, junto com suas respectivas energias de ligação em eV. 60

Figura 8 – Densidade de estados (DOS), densidade de estados total (TDOS) e densidade de estados local (LDOS) dos MT_{15} 3*d*, 4*d* e 5*d*. A LDOS contém a contribuição por estados *s*, *p* e *d*. 64

Figura 9 – Densidade de estados total e local (LDOS) para Pt *bulk* na estrutura cúbica de face centrada. A densidade total (linha preta) é decomposta nos estados *s*- (linha vermelha), *p*- (linha azul) e *d*- (linha laranja). A energia de Fermi está indicada pela linha vertical pontilhada. 66

Figura 10 – Energia de superfície σ, função trabalho Φ e relaxação entre as camadas Δd_{ij} como funções do número de camadas usando as malhas de pontos **k** $12 \times 12 \times 1$ (círculos e quadrados abertos) e $24 \times 24 \times 1$ (círculos e quadrados fechados) **k**-points para um *slab* de Pt(100) 1×1. 67

Figura 11 – Densidade de estados das camadas de cima (preta) e centro (vermelha) de um *slab* 1×1 de Pt(100) com N camadas (sendo N = 3 a 13). As linhas sólidas na vertical indicam o centro de banda *d* para as respectivas camadas superior e central do *slab* e a tracejada indica a energia no nível de Fermi. 68

Figura 12 – As três configurações do substrato resultante da dopagem substitucional com Fe na primeira, segunda e terceira camada de um *slab* 3×3 de Pt(100) contendo 5 camadas. 69

Figura 13 – Cargas efetivas, segundo a análise de Bader, dos átomos de metais de transição localizados na primeira e segunda camadas do substrato de Pt(100) dopado e não dopado. 71

Figura 14 – Configurações representativas da adsorção de metanol, etanol e etilenoglicol sobre *clusters* contendo 15 átomos dos metais de transição 3*d* (Fe, Co, Ni e Cu), junto com suas respectivas energias relativas (meV) referentes à configuração de mais baixa energia de cada sistema. . . . 74

Figura 15 – Configurações representativas da adsorção de metanol, etanol e etilenoglicol sobre *clusters* contendo 15 átomos dos metais de transição 4*d* (Ru, Rh, Pd e Ag), junto com suas respectivas energias relativas (meV) referentes à configuração de mais baixa energia de cada sistema. 75

Figura 16 – Configurações representativas da adsorção de metanol, etanol e etilenoglicol sobre *clusters* contendo 15 átomos dos metais de transição 5*d* (Os, Ir, Pt e Au), junto com suas respectivas energias relativas (meV) referentes à configuração de mais baixa energia de cada sistema. . . . 76

Figura 17 – Propriedades dos sistemas álcool/*cluster*: as menores distâncias, em Å, entre um átomo de MT e os átomos de C, O e H, respectivamente, i.e. $d_{\mathrm{Ci-MT}}$ (A), $d_{\mathrm{Oi-MT}}$ (B) e $d_{\mathrm{H-MT}}$ (C); a variação no número de coordenação efetiva (ΔECN), em %, a variação no valor médio do comprimento de ligação ponderada (Δd_{av}), em % nos *clusters*; a energia de adsorção (E_{ad}); a energia de interação (E_{int}), em eV; a variação da carga na molécula (ΔQ_{ef}^{mol}), em *e*, devido a interação como *cluster* e a energia adsorção em função do centro da banda dos estados *d* dos metais de transição em eV para o conjunto de configurações representativas dos sistemas adsorvidos álcool/MT_{15}. 79

Figura 18 – Isosuperfícies da diferença da densidade eletrônica das configurações mais estáveis do conjunto representativo dos sistemas álcool/MT_{15} 3*d*. As regiões em amarelo indicam um acúmulo da densidade, enquanto as regiões em azul turquesa indicam uma redução da densidade. Todas as isosuperfícies foram tomadas dentro do mesmo nível ($0{,}0016\, e/{a_0}^3$). 83

Figura 19 – Isosuperfícies da diferença da densidade eletrônica das configurações mais estáveis do conjunto representativo dos sistemas álcool/MT_{15} 4*d*. As regiões em amarelo indicam um acúmulo da densidade, enquanto as regiões em azul turquesa indicam uma redução da densidade. Todas as isosuperfícies foram tomadas dentro do mesmo nível ($0{,}0016\, e/{a_0}^3$). 84

Figura 20 – Isosuperfícies da diferença da densidade eletrônica das configurações mais estáveis do conjunto representativo dos sistemas álcool/MT_{15} 5*d*. As regiões em amarelo indicam um acúmulo da densidade, enquanto as regiões em azul turquesa indicam uma redução da densidade. Todas as isosuperfícies foram tomadas dentro do mesmo nível ($0{,}0016\, e/{a_0}^3$). 85

Figura 21 – Densidade de estados local (LDOS) por átomo da molécula e por átomos de metais de transição que interagem com a molécula de álcool, em estados/eV. 87

Figura 22 – Configurações selecionadas para a adsorção do etilenoglicol sobre a superfície do substrato de Pt(100) (vistas superior e lateral). O número abaixo de cada sistema corresponde à energia total relativa, ΔE_{tot} (em meV), para cada configuração dada com relação à configuração de mais baixa energia. 88

Figura 23 – Configurações representativas para a adsorção do etilenoglicol sobre a superfície de substratos dopados de Pt(100), denominadas como EG/Pt_8MT_1/Pt_9/Pt(100) com o MT dopante localizado na camada de cima da superfície e EG/Pt_9/Pt_8MT_1/Pt(100) com o MT dopante localizado dentro da camada sob a superfície. Os números abaixo das configurações indicam as energias totais relativas, ΔE_{tot} (em meV), com relação à configuração EG/Pt_8MT_1/Pt_9/Pt(100), na qual o EG se adsorve via um único átomo de O. 89

Figura 24 – Parâmetros geométricos para a adsorção do etilenoglicol sobre os substratos de Pt(100). As menores distâncias entre os átomos C e O e átomos MT na superfície dos substratos, indicadas por $d_{\text{C1-MT}}$, $d_{\text{C2-MT}}$, $d_{\text{O1-MT}}$, $d_{\text{O2-MT}}$, onde o índice 1 refere-se ao átomo mais perto da superfície. $\alpha_{\text{CC}\perp}$ indica o ângulo formado entre a linha perpendicular ao plano da superfície e ao eixo em torno da ligação C−C, enquanto Δ_{OCCO} indica a variação percentual do ângulo diedral OCCO. 92

Figura 25 – Energias de adsorção, E_{ad} (eV), energias de interação, E_{in} (eV), e a relação entre a energia de adsorção e a média do centro de banda-*d* dos estados-*d* ocupados para a camada de cima na superfície, considerando o nível Fermi fixado em 0 eV, para as configurações de mais baixa energia. 94

Figura 26 – A densidade de estados local (LDOS) dos sistemas isolados por átomo, em estados/eV para os dois isômeros do EG na fase gasosa usados para gerar os dois modos de interação com os substratos que diferem no número de átomos de O adsorvidos e a para a camada de cima (superfície) dos substratos Pt(100), $Pt_9/Pt_8MT_1/Pt(100)$ (linha verde) e $Pt_8MT_1/Pt_9/Pt(100)$ (linha azul). A linha vertical pontilhada indica a energia no nível de Fermi. 96

Figura 27 – Densidade de estados local média (LDOS) por átomo para o EG e para camada de cima dos substratos das configurações de mais baixa energia, na qual o EG se adsorve com (1O*) ou dois (2O*) átomos de O. A linha pontilhada vertical indica a energia no nível de Fermi. . . 97

Figura 28 – Densidade de estados local média (LDOS) por átomo para o EG e para camada de cima dos substratos das configurações de mais baixa energia, na qual o EG se adsorve com (1O*) ou dois (2O*) átomos de O. A linha pontilhada vertical indica a energia no nível de Fermi. . . 97

Figura 29 – Variação na função trabalho devido a adsorção do EG, $\Delta\Phi_{ad}$ (em eV), e a relação entre a $\Delta\Phi_{ad}$ e a carga de Bader efetiva no EG, Q^{EG}. 98

Figura 30 – Diferenças da densidade eletrônica para as configurações de adsorção mais estáveis com um (1O*) e dois (2O*) átomos de O adsorvidos sobre Pt(100) não dopada, sendo todas as isosuperfícies foram tomadas dentro do mesmo nível (0,0016 $e/{a_0}^3$). Os gráficos ao lado mostram a integração nos planos perpendicular à direção z das diferenças da densidade eletrônia, $\Delta\rho(z)$. 99

Figura 31 – Diferenças da densidade eletrônica para as configurações de adsorção mais estáveis com um (1O*) e dois (2O*) átomos de O adsorvidos sobre os dois tipos de substratos. Os gráficos ao lado mostram a integração nos planos perpendicular à direção z das diferenças da densidade eletrônica, $\Delta\rho(z)$. 101
Figura 32 – Testes de convergência para o parâmetro de rede e energia total da Pt cúbica de face centrada com relação às energias de corte das ondas planas e malha de pontos $\mathbf{k}$. 128
Figura 33 – Isômeros conformacionais do etilenoglicol em fase gasosa junto com os seus comprimentos de ligação C−C, C−O e O−H em Å e suas respectivas energias relativas referentes à configuração de mais baixa energia em meV. 129
Figura 34 – Configurações dos sistemas Álcool/Fe_{15} e suas respectivas energias relativas em meV referentes à configuração de mais baixa energia. . . 131
Figura 35 – Configurações dos sistemas Álcool/Co_{15} e suas respectivas energias relativas em meV referentes à configuração de mais baixa energia. . . 132
Figura 36 – Configurações dos sistemas Álcool/Ni_{15} e suas respectivas energias relativas em meV referentes à configuração de mais baixa energia. . . 133
Figura 37 – Configurações dos sistemas Álcool/Cu_{15} e suas respectivas energias relativas em meV referentes à configuração de mais baixa energia. . . 134
Figura 38 – Configurações dos sistemas Álcool/Ru_{15} e suas respectivas energias relativas em meV referentes à configuração de mais baixa energia. . . 135
Figura 39 – Configurações dos sistemas Álcool/Rh_{15} e suas respectivas energias relativas em meV referentes à configuração de mais baixa energia. . . 136
Figura 40 – Configurações dos sistemas Álcool/Pd_{15} e suas respectivas energias relativas em meV referentes à configuração de mais baixa energia. . . 137
Figura 41 – Configurações dos sistemas Álcool/Ag_{15} e suas respectivas energias relativas em meV referentes à configuração de mais baixa energia. . . 138
Figura 42 – Configurações dos sistemas Álcool/Os_{15} e suas respectivas energias relativas em meV referentes à configuração de mais baixa energia. . . 139
Figura 43 – Configurações dos sistemas Álcool/Ir_{15} e suas respectivas energias relativas em meV referentes à configuração de mais baixa energia. . . 140
Figura 44 – Configurações dos sistemas Álcool/Pt_{15} e suas respectivas energias relativas em meV referentes à configuração de mais baixa energia. . . 141
Figura 45 – Configurações dos sistemas Álcool/Au_{15} e suas respectivas energias relativas em meV referentes à configuração de mais baixa energia. . . 142
Figura 46 – Obtenção das configurações dos representativas para o sistema EG/Cu_{15} usando o *k-means*. 143
Figura 47 – Distância as entre os átomos de carbono e o metal de transição no MT_{15}. 144

Figura 48 – Distância as entre os átomos de oxigênio e o metal de transição no MT_{15}. 145
Figura 49 – Distância mais curtas as entre os átomos de hidrogênio e o metal de transição no MT_{15}. 145
Figura 50 – Variações percentuais do número de coordenação efetiva no MT_{15}. . 146
Figura 51 – Variações percentuais dos comprimentos médios de ligação ponderada no MT_{15}. 146
Figura 52 – Valores das energias de adsorção e interação para cada TM_{15}. 150
Figura 53 – Isosuperfícies da diferença da densidade eletrônica para o metanol, etanol e etilenoglicol sobre os *clusters* de metais de transição 3*d*. . . . 151
Figura 54 – Isosuperfícies da diferença da densidade eletrônica para o metanol, etanol e etilenoglicol sobre os *clusters* de metais de transição 4*d*. . . . 152
Figura 55 – Isosuperfícies da diferença da densidade eletrônica para o metanol, etanol e etilenoglicol sobre os *clusters* de metais de transição 5*d*. . . . 153
Figura 56 – Densidade de estados por átomo da molécula de álcool e média dos átomos dos metais de transição 3*d* que interagem com a molécula no sistema adsorvido. 154
Figura 57 – Densidade de estados por átomo da molécula de álcool e média dos átomos dos metais de transição 4*d* que interagem com a molécula no sistema adsorvido. 155
Figura 58 – Densidade de estados por átomo da molécula de álcool e média dos átomos dos metais de transição 5*d* que interagem com a molécula no sistema adsorvido. 156
Figura 59 – Carga efetiva sobre alguns dos átomos na molécula de álcool e nos metais de transição 3*d* que interagem com a molécula. 157
Figura 60 – Carga efetiva sobre alguns dos átomos na molécula de álcool e nos metais de transição 4*d* que interagem com a molécula. 158
Figura 61 – Carga efetiva sobre alguns dos átomos na molécula de álcool e nos metais de transição 5*d* que interagem com a molécula. 159
Figura 62 – Configurações do EG/Pt(100) e suas energias relativas em meV referentes à configuração de mais baixa energia variando o isômero e a orientação desta molécula. 163
Figura 63 – Configurações $EG/Pt_9/Pt_8Fe_1/Pt(100)$ e $EG/Pt_8Fe_1/Pt_9/Pt(100)$ e suas energias relativas em (meV) referentes à configuração de mais baixa energia. 164
Figura 64 – Configurações $EG/Pt_9/Pt_8Co_1/Pt(100)$ e $EG/Pt_8Co_1/Pt_9/Pt(100)$ e suas energias relativas em (meV) referentes à configuração de mais baixa energia. 165

Figura 65 – Configurações EG/Pt_9/Pt_8Ni_1/Pt(100) e EG/Pt_8Ni_1/Pt_9/Pt(100) e suas energias relativas em (meV) referentes à configuração de mais baixa energia. 166
Figura 66 – Configurações EG/Pt_9/Pt_8Ru_1/Pt(100) e EG/Pt_8Ru_1/Pt_9/Pt(100) e suas energias relativas em (meV) referentes à configuração de mais baixa energia. 167
Figura 67 – Configurações EG/Pt_9/Pt_8Rh_1/Pt(100) e EG/Pt_8Rh_1/Pt_9/Pt(100) e suas energias relativas em (meV) referentes à configuração de mais baixa energia. 168
Figura 68 – Configurações EG/Pt_9/Pt_8Pd_1/Pt(100) e EG/Pt_8Pd_1/Pt_9/Pt(100) e suas energias relativas em (meV) referentes à configuração de mais baixa energia. 169

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comprimentos de ligação no etanol para as conformações *gauche* e *anti* e a diferença entre as mesmas. 59

Tabela 2 – *Clusters* e suas respectivas energias de ligação E_b (em eV); momento magnético total, m_{tot} (em μ_B); número de coordenação efetiva médio, ECN_{av}, (em NNN), distância média de ligação, d_{av} (em Å) e a energia do centro de banda d médio dos metais de transição (em eV). 61

Tabela 3 – Energias relativas em relação à configuração $\mathrm{Pt_8MT_1/Pt_9/Pt(100)}$, ΔE_{tot} (em eV), momento magnético total e local para o dopante MT, m_{tot}^{MT} e m_{loc}^{MT} (em μ_B), variação na função trabalho devido à presença do dopante MT, $\Delta\Phi_s$ (em eV), média entre os centros de banda dos estados d com spin *up* e *down*, ϵ_d^i (em eV), onde $i = 1$ (superfície) e $i = 2$ (camada sob a superfície), e o número de coordenação efetiva do dopante MT, $\mathrm{ECN}^{\mathrm{MT}}$. 70

Tabela 4 – Valores para as menores distâncias entre os átomos C, O and H dos átomos de metais de transição (MT) (em Å). 80

Tabela 5 – Valores para a energia de adsorção, E_{ad} (eV); a energia de interação, E_{int} (eV); a variação no número de coordenação efetiva, ΔECN do *cluster*; a variação nos comprimentos de ligação ponderado do *cluster*, Δd_{av} (em %); a carga efetiva na molécula de álcool devido a adsorção, Q_{ef}^{mol}, (em e) e o centro de banda d dos átomos de MT que interagem com a molécula. 81

Tabela 6 – As cargas efetivas de Bader dos metais de transição dopantes, Q_{ef}^{MT}, (em e) nos substratos de superfície limpa e nos sistemas adsorvidos. 99

Tabela 7 – Projetores PAW - PBE: elemento químico, projetores PAW - PBE, número e elétrons de valência (Z_{val}) e valor padrão máximo da energia de corte (ENMAX) para as ondas planas. 127

Tabela 8 – Mudanças percentuais nas ligações das moléculas de metanol, etanol e etilenoglicol devido a adsorção sobre *clusters* $\mathrm{MT_{15}}$ $3d$. 147

Tabela 9 – Mudanças percentuais nas ligações das moléculas de metanol, etanol e etilenoglicol devido a adsorção sobre *clusters* $\mathrm{MT_{15}}$ $4d$. 148

Tabela 10 – Mudanças percentuais nas ligações das moléculas de metanol, etanol e etilenoglicol devido a adsorção sobre *clusters* $\mathrm{MT_{15}}$ $5d$. 149

Tabela 11 – Energia Total, E_{tot} (in eV), energia relativa, ΔE_{tot} (em eV), referente à configuração $\mathrm{Pt_8MT_1/Pt(100)}$ (i.e., na qual o metal de transição dopante está na superfíicie para cada sistemaPtTM(100)), momento magnético total, m_{tot}, e local, m_{loc}^{MT}, (em μ_B). 161

Tabela 12 – Número de coordenação efetiva (em *NNN*) e média do comprimento de ligação ponderado (em Å), para a Pt nas três primeiras camadas ($ECN_{Pt\text{-}L1}$, $d_{av}^{Pt\text{-}L1}$; $ECN_{Pt\text{-}L2}$, $d_{av}^{Pt\text{-}L2}$; $ECN_{Pt\text{-}L3}$ e $d_{av}^{Pt\text{-}L3}$) e para os outros metais de transição dopantes (ECN_{MT} e d_{av}^{MT}) nos diferentes substratos. 162
Tabela 13 – Variação nas distâncias C−C, C−O, O−H no etilenoglicol devido à adsorção sobre substratos dopado e não dopado. 171
Tabela 14 – Menores distâncias perpendiculares dos átomos C, O e H do etilenoglicol ao átomo de metal na superfície do substrato dopado e não dopado. 172
Tabela 15 – Os ângulos $\alpha_{CC\perp}$ junto com as variações nos ângulos de ligação OCC e HOC e diedrais OCCO e HOCC, em °, do etilenoglicol sobre os substratos dopados e não dopados. 173

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APW	Ondas Planas Aumentadas (*Augmented Plane Wave*)
BO	Born–Oppenheimer
BOLS	(em inglês, *bond-order-length-strength*)
DAFC	Célula a combustível de Álcool Direto (*Direct Alcohol Fuel Cell*)
DOS	Densidade de estados (em inglês, *Density of States*)
DFT	Teoria do Funcional da Densidade (em inglês, *Density Functional Theory*)
ECN	Número de Coordenação Efetiva (em inglês, *Effective Coordination Number*)
EG	Etilenoglicol
fcc	cúbica de face centrada (em inglês, *face-centered cubic*)
GGA	Aproximação do Gradiente Generalizado (em inglês, *Generalized Gradient Approximation*)
HF	Hartree–Fock
HK	Hohenberg–Kohn
HOMO	Orbital Ocupado de mais Alta Energia (em inglês, *Highest Occupied Molecular Orbital*)
KS	Kohn–Sham
LDA	Aproximação da Densidade Local (em inglês, *Local Density Approximation*)
LDOS	Densidade de estados Local (em inglês, *Local Density of States*)
LUMO	Orbital Desocupado de mais Baixa Energia (em inglês, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*)
MT	Metal de Transição
NNN	Número de vizinhos mais próximos (em inglês, *number of nearest neighbors*)

PAW	Projetor de Onda Aumentada (em inglês, *Projector Augmented Wave*)
PBE	Perdew–Ernzerhof–Burke
TDOS	Densidade de estados Total (em inglês, *Total Density of States*)
VASP	código VASP (em inglês, *Vienna Ab initio Simulation Package*)
vdW	van der Waals

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 29

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 33
2.1 Álcoois 33
2.2 Metais de Transição 34
2.2.1 Importância do Estudo de *clusters* em Fase Gasosa 35
2.2.2 Importância do Estudo de Superfícies em Catálise 35
2.3 Adsorção de Álcoois sobre Metais de Transição 36
2.3.1 Adsorção de Metanol 36
2.3.2 Adsorção de Etanol 37
2.3.3 Adsorção de Etilenoglicol 38

3 METODOLOGIA 39
3.1 Problema de Muitos Corpos 39
3.2 Aproximação de Born–Oppenheimer 40
3.3 Teoria do Funcional da Densidade 41
3.3.1 Teoremas de Hohenberg–Kohn 41
3.3.2 Equações de Kohn–Sham 43
3.3.3 Funcionais de troca e correlação 45
3.3.4 Correção de van der Waals 47
3.4 Implementação Computacional 49
3.4.1 Funções de base 50
3.4.2 Método dos Projetores de Onda Aumentada 52
3.5 Modelagens de *cluster* e superfícies 52
3.6 Detalhes Computacionais 54

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 57
4.1 Moléculas em Fase Gasosa 57
4.1.1 Metanol 57
4.1.2 Etanol 58
4.1.3 Etilenoglicol (EG) 59
4.2 *Clusters* em Fase Gasosa 60
4.2.1 Configurações Atômicas 60
4.2.2 Energia de ligação 61
4.2.3 Momento Magnético 62
4.2.4 Parâmetros Geométricos 62

4.2.5 Densidade de estados dos *clusters* . . . 63
4.3 Superfícies de Pt Limpas e Dopadas com Metais de Transição . . . 65
4.3.1 Propriedades de *bulk* da Pt . . . 65
4.3.2 Superfícies Limpas de Platina . . . 65
4.3.3 Modificação das Propriedades de Superfícies via Dopagem por Metais de Transição . . . 69
4.4 Adsorção de metanol, etanol e etilenoglicol sobre *clusters* de metais de transição de 15 átomos . . . 72
4.4.1 Desafios no Estudo da Adsorção de Moléculas sobre *Clusters* . . . 72
4.4.2 Configurações representativas dos álcoois/MT_{15} . . . 73
4.4.3 Sítios preferenciais de adsorção . . . 73
4.4.4 Propriedades Geométricas . . . 78
4.4.5 Energias de adsorção e interação . . . 82
4.4.6 Análise da densidade eletrônica . . . 82
4.4.7 Densidade de estados . . . 86
4.5 Adsorção de etilenoglicol sobre superfície de platina dopada com metais de transição . . . 86
4.5.1 Configurações Atômicas para o Estudo de Adsorção . . . 88
4.5.2 Sítios preferenciais de adsorção . . . 88
4.5.3 Parâmetros Geométricos . . . 91
4.5.4 Energias de Adsorção e Interação . . . 93
4.5.5 Densidade de Estados . . . 95
4.5.6 Alterações na Função Trabalho . . . 98
4.5.7 Análise da Densidade Eletrônica . . . 100

5 CONCLUSÃO . . . 103

REFERÊNCIAS . . . 105

APÊNDICES 125

APÊNDICE A – PARÂMETROS COMPUTACIONAIS . . . 127
A.1 Projetores PAW Utilizados nas Simulações Computacionais . . . 127
A.2 Convergência do parâmetro de rede . . . 127

APÊNDICE B – ISÔMEROS CONFORMACIONAIS DO ETILENOGLICOL NA FASE GASOSA . . . 129

APÊNDICE C – SISTEMAS ÁLCOOIS/MT_{15} . . . 131

C.1 Conjunto de todas as configurações optimizadas de cada sistema álcool/*cluster* 131
C.2 Seleção do conjunto representativo das configurações de adsorção 143
C.3 Propriedades Geométricas das configurações dos conjuntos representativos 144
C.4 Energia de adsorção e interação das configurações dos conjuntos representativos 150
C.5 Variação da densidade eletrônica das configurações dos conjuntos representativos 151
C.6 Densidade de Estados das configurações dos conjuntos representativos 154
C.7 Carga Efetiva de Bader das configurações dos conjuntos representativos 157

APÊNDICE D – SUPERFÍCIES DOPADAS 161

APÊNDICE E – CONFIGURAÇÕES DE ADSORÇÃO DO EG SOBRE AS SUPERFÍCIES DOPADAS E NÃO DOPADAS 163

APÊNDICE F – PARÂMETROS ESTRUTURAIS DOS SISTEMAS ADSORVIDOS 171

1 INTRODUÇÃO

As tradicionais fontes de energia contribuem para a problemática emissão de gases que provocam o aumento do efeito estufa, resultando na elevação da temperatura na terra e causando severas mudanças climáticas. As células a combustível, tecnologias consideradas relativamente eficientes e limpas, além de fontes promissoras para geração energética são vistas como mitigadoras destes problemas. Estas células são sistemas eletroquímicos conversores de energia química em energia elétrica e dentre os diferentes tipos encontram-se as células a combustível de álcool direto (DAFC – *Direct Alcohol Fuel Cell*). As DAFC são caracterizadas pelo uso de álcoois de baixo peso molecular tais como metanol,[1,2] etanol,[3,4] etilenoglicol (EG),[5,6] entre outros. Na Figura 1 é apresentado um esquema de uma DAFC, onde as reações eletroquímicas ocorrem (oxidação do álcool e redução do oxigênio). Ambos os eletrodos (ânodo e cátodo) são geralmente feitos de Pt, os quais atuam como catalisadores.

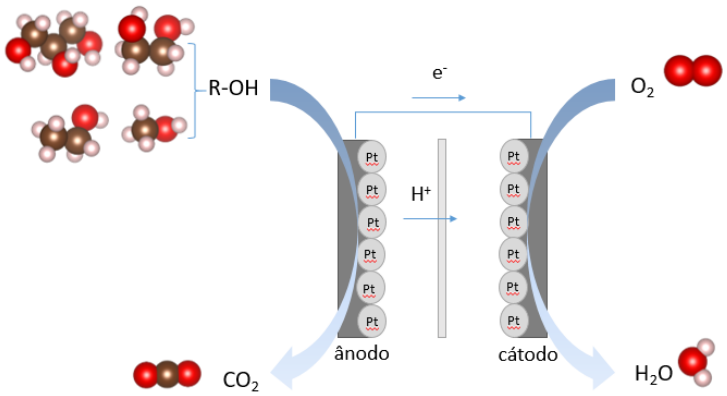


Figura 1: Esquema de uma DAFC: no ânodo, o álcool é oxidado produzindo CO_2, prótons (H^+) e elétrons (e^-), sendo os H^+ transportados para o cátodo por um meio eletrolítico, enquanto os elétrons são conduzidos por um circuito externo e, no cátodo, ocorre a produção de água devido a redução do O_2.

A vantagem do uso de álcoois é que estes compostos, sendo líquidos, apresentam transporte e manuseio mais fácil comparados ao hidrogênio. No entanto, na prática, a oxidação do álcool tem uma maior complexidade por causa de reações paralelas que produzem várias espécies intermediárias, como por exemplo o CO, que podem se adsorver fortemente nos sítios catalíticos.[7–9] Para aumentar a seletividade e atividade do catalisador, além reduzir o teor de platina, ligas com metais de transição (MT) têm sido investigadas. Superfícies orientadas ou partículas nanométricas suportadas em materiais porosos têm sido estudadas como catalisadores.[10,11]

A Teoria do funcional da densidade (em inglês *Density Functional Theory* - DFT)

é uma abordagem da mecânica quântica que usa a densidade eletrônica como variável fundamental na representação de um sistema de muitas partículas, a qual tem sido considerada uma ferramenta bem consolidada para estudos tanto de sólidos como moléculas e interfaces orgânicas-inorgânicas de tamanhos moderados, com um custo computacional razoável. Detalhes da interação molécula–MT empregando tanto superfícies quanto *cluster* atômico, que é um aglomerado de átomos com determinado tamanho, têm sido investigados como, por exemplo, o efeito da carga dos sítios de Pt no estudo da adsorção de água e álcool,[12] a co-adsorção de álcool e outras espécies sobre platina[13] e a formação de OH_{ad} em superfícies rugosas.[14]

Teoricamente, as superfícies podem ser estudadas empregando condições de contorno periódicas usando a aproximação de supercélula, a qual é construída a partir da repetição de uma dada célula primitiva ao longo das direções do cristal adicionando regiões de vácuo, enquanto o estudo de nanopartículas pode ser investigado usando os *clusters* atômicos, sistemas finitos com um grande controle de formas e tamanhos. Superfícies e *cluster* apresentam características diferentes do *bulk* do material, tornando-se interessante para uma melhor compreensão de suas propriedades catalíticas. A interação de moléculas oxigenadas com MT, predominantemente, ocorre devido a interação O−MT. Contudo, a nível atômico, a interação álcool-MT ainda não está totalmente compreendida, de maneira que este trabalho visa (*i*) contribuir com maiores detalhes sobre a interação do metanol, etanol e EG com MT usando cálculos baseados na formulação da DFT empregando *clusters* de MT 3*d*, 4*d* e 5*d* dos grupos 8 a 11 na tabela periódica; e (*ii*) investigar o efeito da dopagem de um único átomo de MT (os 3*d* e 4*d* dos grupos 8 a 10) na superfície de Pt(100) e o da adsorção do etilenoglicol (EG) sobre tais superfícies.

A seguir, na Revisão Bibliográfica (capítulo 2), apresenta-se uma seção sobre álcoois, particularmente voltada para metanol, etanol e etilenoglicol, tal que os dois primeiros são os álcoois mais simples contendo apenas um grupo hidroxila (OH) e o terceiro é o mais simples dos diálcoois, i.e., álcoois com dois grupos (OH). Apresenta-se outra seção voltada para os MT, onde destaca-se o seu uso na catálise, e ainda outra sobre a revisão de trabalhos experimentais e teóricos que reportam a adsorção do metanol, etanol e etilenoglicol sobre MT.

No capítulo 3, a Metodologia, tem-se uma breve descrição dos fundamentos das abordagens, métodos teóricos e modelagem empregados aqui como: o problema de muitos corpos; a aproximação de Born-Oppenheimer; o formalismo da DFT; os funcionais de troca e correlação, os quais incluem os efeitos dos elétrons serem indistinguíveis um dos outros e o fato de os elétrons estarem correlacionados entre si; a correção aditiva de dispersão; a implementação computacional; a modelagem dos sistemas bem como outros detalhes computacionais.

O capítulo 4, os Resultados e Discussão, contém quatro seções principais: na primeira estão as moléculas de álcool em fase gasosa; na segunda, são apresentados os *clusters* e superfícies isolados, bem como suas propriedades energéticas, estruturais, magnéticas e eletrônicas; na terceira, é mostrado o estudo de adsorção de álcoois sobre *clusters*; e na quarta, o estudo da adsorção de álcoois sobre superfícies. Nestas duas últimas seções é verificado como ocorre a interação álcool-substrato e como a adsorção afeta as propriedades dos substratos. O capítulo seguinte reúne as conclusões com base nos resultados apresentados e discutidos nesta tese. As Referências Bibliográficas estão incluídas posteriormente, assim como os Anexos contendo informações complementares.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Álcoois

Os álcoois são compostos orgânicos caracterizados pela presença do grupo funcional hidroxila (OH) ligado a um átomo de carbono saturado. Os álcoois podem ser classificados de acordo com o átomo de C ao qual está ligado o grupo OH (i.e. primário, secundário, etc.) e também de acordo com o número de OH presente na molécula (i.e. monoálcool, diálcool e poliálcool). O metanol (CH_3OH) é o mais simples dos álcoois, ou seja, contém apenas um grupo OH, além de um grupo $-CH_3$, numa conformação alternada.[15] O metanol pode ser usado em várias finalidades, tais como: solvente, na indústria de plástico,[16,17] na produção de formaldeído,[18,19] metil terc-butil éter e biodiesel,[20,21] além de ser usado como combustível. A sua obtenção pode ser feita a partir do petróleo, do gás natural,[22,23] do carvão e da biomassa.[24]

O etanol (C_2H_5OH) tem um átomo de carbono a mais que o metanol em sua estrutura. Estudos experimentais indicam a existência de dois isômeros (*anti* e *gauche*) encontrados em diferentes proporções *anti*/*gauche*,[25,26] enquanto estudos teóricos apontam pequenas diferenças energéticas entre as duas conformações e divergências de qual é a mais estável.[27] Contudo, ambas são apontadas como estruturas coexistentes devido à pequena diferença na energia entre elas. Menos tóxico que o metanol, o etanol tem sido empregado na produção de biodiesel,[28] na limpeza, na indústria farmacêutica, de bebidas, de cosméticos, em processo de reforma para a produção de hidrogênio,[29,30] como solvente, combustível e aditivo em combustível.[31] Sua obtenção ocorre por diferentes processos, tais como: a hidratação do etileno,[32] a fermentação de açúcares e a partir de biomassa.[33]

Já o etilenoglicol ($(CH_2OH)_2$) possui dois grupos OH, cada um ligado a um grupo $-CH_2$. Este álcool apresenta uma grande quantidade de possíveis isômeros conformacionais devido a rotação em torno dos seus diedrais principais: um OCCO, e dois HOCC.[34,35] O EG têm sido considerado uma molécula interessante, pois pode ser usado como modelo para polióis com cadeias maiores. Possui ainda uma ampla gama de aplicações como, por exemplo, o seu uso como combustível,[9,36] solvente, anticongelante,[37,38] na produção de plástico,[39] hidrogênio e como percursor de outras moléculas de valor agregado como ácido glicólico, glioxal e outras.[40] Sua síntese pode ser realizada de diversas formas como a partir da biomassa,[41,42] do gás de síntese[43,44] e da hidratação do óxido de etileno.[45,46]

Como combustíveis, estes álcoois são candidatos promissores em DAFC, pois eles possuem uma boa densidade energética: 4829 W h/L para o metanol, 6280 W h/L

para o etanol e 5800 W h/L para o EG.[47] Além disso, apresentam os respectivos pontos de ebulição de 65 °C, 78 °C e 197 °C e, portanto, com manuseio, armazenamento e transporte mais fácil em comparação ao hidrogênio, o combustível ideal para células a combustível.[47] Nas DAFC, o álcool é oxidado no ânodo, produzindo prótons e elétrons. Para o metanol, a reação da oxidação completa de 1 mol da molécula envolve a liberação de seis mols de elétrons, como mostrado na equação abaixo

$$CH_3OH + H_2O \rightarrow 6H^+ + 6e^- + CO_2, \tag{2.1}$$

enquanto que 1 mol do etanol gera o dobro, de acordo com a reação a seguir

$$CH_3CH_2OH + 3H_2O \rightarrow 12H^+ + 12e^- + 2CO_2, \tag{2.2}$$

e dez mols de elétrons são liberados na oxidação completa de 1 mol de etilenoglicol,

$$HOCH_2CH_2OH + 2H_2O \rightarrow 10H^+ + 10e^- + 2CO_2. \tag{2.3}$$

A platina é o catalisador comumente usado na eletrooxidação dos álcoois,[48] porém, as reações tais como mostradas nas equações 2.1 – 2.3 ocorrem com a formação de espécies intermediárias. Isso reduz o número de elétrons produzidos, limitando o desempenho das DAFC. Dessa forma, a atividade e seletividade do catalisador é um dos desafios dessa tecnologia. Durante a oxidação do metanol, há formação do CO, um veneno para os catalisadores somente de Pt, pois esta molécula se adsorve formente sobre os sítios catalíticos; já para o etanol, EG e outros álcoois contendo dois ou mais átomos de carbono, muitos subprodutos formados mantém a ligação C–C intacta, indicando que a quebra da cadeia carbônica é uma etapa determinante na cinética reacional. Uma das formas de melhorar a eficiência do catalisador tem sido a obtenção de ligas metálicas, usando metais menos nobres.

2.2 Metais de Transição

Os elementos de metais de transição (MT) são aqueles pertencentes aos grupos 3 a 12 na tabela periódica. Estes metais são caracterizados por apresentarem os orbitais *d* com o preenchimento incompleto ou por adquirirem esta condição ao mudar a sua distribuição de carga. As características estruturais e eletrônicas dos metais de transição podem desempenhar um papel fundamental nas suas propriedades catalíticas. O tamanho das partículas de MT é uma das características estruturais que influencia na catálise, tendo adquirido uma relevância com estudos sobre a influência do tamanho de nanopartículas de Au nas suas atividades catalíticas,[49,50] ou a mudança na reatividade de um MT (Au) com superfície inerte quando comparado à outros metais.[51] No caso das DAFC, a adição de outros MT à catalisadores de Pt mostra melhora do desempenho catalítico, onde tal melhora é atribuída ao efeito sinérgico entre os metais.[48,52]

2.2.1 Importância do Estudo de *clusters* em Fase Gasosa

Há várias definições para *clusters*. Aqui porém, como já mencionado na Introdução, o termo *cluster* refere-se a um aglomerados de átomos com tamanho finito, que despertam a atenção devido suas propriedades estruturais e eletrônicas que diferem de sólidos e da fase *bulk*. Podem ser usados em diversas áreas, tais como, na catálise,[53,54] em dispositivos de armazenamento por meio magnético[55,56] e dispositivos eletrônicos.[57,58] Diferentes exemplos podem ser citados a respeito das características exclusivas destes materiais, como mudanças na afinidade eletrônica e banda *d* em função do número de átomos em *clusters* de metais nobres (Cu, Ag, Au),[59] que são geralmente conhecidos como metais inertes, porém, exibem atividade catalítica.[60,61]

Outra característica é a forma peculiar que os *clusters* podem assumir, como o caso do *cluster* de Au_6^- que apresenta a conformação de um anel,[62] que é diferente de sua estrutura cristalina na fase cúbica de face centrada; ou a estrutura cíclica do C_{60} que lembra uma bola de futebol, que difere da estrutura dos nanotubos de C e da estrutura cristalina do diamante. A propriedade magnética é outra característica ímpar dos *clusters*, por exemplo, observa-se que pequenos *clusters* de metais não magnéticos como o Ru,[63,64] ou Rh,[65,66] ou Pd,[64,67] podem exibir momento magnético, ou seja, apresentam propriedades magnéticas diferentes com relação às suas fases *bulk*. Além disso, os *clusters* podem apresentar uma variedade de isômeros estruturais[68] ou possuir cargas positivas, negativas ou serem neutros.[69] Assim, o conhecimento das propriedades exibidas pelos *clusters* é crucial para possibilitar suas aplicações em vários campos.

2.2.2 Importância do Estudo de Superfícies em Catálise

A catálise heterogênea é largamente empregada em processos industriais onde há a interface sólido/líquido ou sólido/gás. Segundo a literatura, numa análise de 2004, 85 % de todos os processos industriais envolveram catálise e, entre os quais 3 % dos processos eram oriundos da biocatálise, 17 % da catálise homogênea e 80 % da catálise heterogênea.[70] Assim, como os *clusters*, superfícies de sólidos podem desempenhar um importante papel devido suas propriedades catalíticas, pois diferem das propriedades de *bulk* devido, por exemplo, à redução da coordenação atômica nas superfícies, por conta da presença de terraços e degraus.

O entendimento sobre as propriedades de superfícies torna-se necessário para o controle de reações químicas que ocorrem sobre superfícies sólidas como em eletroquímica, onde muitas reações acontecem na superfície de eletrodos.[71] Vários metais de transição, com diferentes estruturas (cúbica de face centrada, cúbica de corpo centrado, empacotamento hexagonal compacto) têm sido empregados como catalisadores.[72] A orientação dos planos é outro fator como apontado em estudos mostrando a dependência da atividade catalítica da oxidação de moléculas de álcoois em relação aos planos

cristalinos da platina,[73,74] os quais apresentam coordenação atômica distinta.

Para um controle das propriedades estruturais e eletrônicas que influenciam a atividade e seletividade dos MT, têm sido realizados estudos em nanoescala, baseados nos cálculos de estrutura eletrônica usando a DFT.[75,76] Foi verificado, por exemplo, o efeito do estresse na rede cristalina causado pela adsorção de átomo ou moléculas (O e CO, respectivamente) visando uma compreensão sobre a reatividade na superfície dos substratos.[75] A magnitude da adsorção de átomos ou moléculas sobre MT pode ser interpretada empregando o modelo de banda *d*[51,77] o qual é relacionado ao grau de preenchimento dos orbitais *d* antiligantes e o centro de banda *d* é usado como um descritor dessa interação. Mais informações a respeito do desenvolvimento de catalisadores têm sido encontradas através da interpretação da energia de segregação, que mostra a tendência de um MT ocupar uma posição na superfície ou uma posição dentro da rede cristalina.[76]

2.3 Adsorção de Álcoois sobre Metais de Transição

2.3.1 Adsorção de Metanol

Experimentalmente, muitos trabalhos reportam a adsorção do metanol sobre superfícies de vários metais de transição, tais como: Fe(110);[78] Co(0001);[79] Ni(110),[80] Ni(111),[81] Ni(100)[82] e Ni policristalino,[83] com uma energia de adsorção do metanol sobre o Ni policristalino no valor de 22,40 kJ/mol (∼0,23 eV); Cu(110),[84,85] Cu(111)[86] e Cu(100)[87,88]; Ru(001) e Ru(0001);[89,90] Rh(111);[91] Pd(100)[92] e Pd(111);[93] Ag(110)[94,95] e Ag(111);[96] Pt(100),[97] Pt(110)[98] e Pt(111);[99] Au(111),[100] Au(110)[101] e Au(310),[102] esta última formada por degraus 110 e terraços 100. Contudo, de maneira geral, esses estudos abordam a adsorção dependente de fatores tais como a temperatura e/ou o grau de cobertura da molécula, sendo indicado basicamente diferentes estágios da adsorção em uma determinada temperatura (i.e. fisissorção, condensação e quimissorção), bem como, relatando o comportamento reversível[94] e irreversível[84–86] da adsorção deste álcool.[83]

A partir de dados teóricos baseados na DFT, a interação entre metanol e MT pode ser investigada à nível atômico, de modo que estudos indicam a adsorção do metanol sobre o Fe(100) via sítios *top* com uma energia de adsorção de $-21{,}03$ kcal/mol ($\sim -0{,}91$ eV).[103] É reportado que a magnitude da energia de adsorção do metanol é muito similar sobre Co(0001) (0,27 eV) e Co(111) (0,26 eV), com a adsorção ocorrendo via o átomo de O num sítio *top*.[104] Em um estudo da decomposição do metanol em superfícies de Ni(100) e Ni(111) é mostrado que o metanol se liga a estas superfícies por meio do O a um sítio *top* do Ni com energias de 25,48 kJ/mol (0,26 eV) para Ni(100)[105] e $-16{,}00$ kJ/mol ($\sim -0{,}17$ eV) para Ni(111).[105,106]

Quanto à adsorção do metanol sobre superfícies de cobre, a mesma ocorre preferencialmente através da ligação O–Cu, tal que a energia de adsorção sobre Cu(111)

é de $-34{,}73\,\text{kJ/mol}$ ($\sim -0{,}36\,\text{eV}$)[107,108] ou entre $-0{,}16$ e $-0{,}13\,\text{eV}$ (para diferentes configurações de adsorção) e sobre nanopartículas de Cu_{69} e Cu_{29}, respectivamente, iguais a $-53{,}06\,\text{kJ/mol}$ ($\sim -0{,}55\,\text{eV}$) e $-62{,}71\,\text{kJ/mol}$ ($\sim -0{,}65\,\text{eV}$).[107] Sobre Ru(0001), cálculos via DFT mostram uma energia de adsorção de $-0{,}28\,\text{eV}$[109] ou $0{,}56\,\text{eV}$,[110] sendo a interação por meio do O com um sítio *top* do metal. Para Rh, é encontrado que adsorção do metanol ocorre com a interação O−Rh e energias de adsorção de $-0{,}38\,\text{eV}$,[111] $14{,}8\,\text{kcal/mol}$ ($\sim 0{,}64\,\text{eV}$)[112] para Rh(111), $-1{,}01\,\text{eV}$ para Rh(100) e $-1{,}2\,\text{eV}$ para Rh(110).[113]

A interação do metanol por meio do átomo de O com um sítio *top* de Pd(111), são obtidas energias de adsorção de $0{,}32\,\text{eV}$,[114] $9{,}1\,\text{kcal/mol}$ ($\sim 0{,}39\,\text{eV}$),[115] Também é mostrado que o metanol se liga a um sítio *top* de Pt(111) através do O com energia de adsorção de $-43{,}2\,\text{kcal/mol}$.[116] O metanol é adsorvido em um sítio *top* do Au(111), em sua configuração mais estável, com energia de adsorção de $55{,}3\,\text{kJ/mol}$ ($\sim 0{,}57\,\text{eV}$).[117]

Em relação à *clusters*, um estudo da adsorção de metanol sobre *clusters* de MT_8,[118] sendo os MT $4d$ e $5d$ dos grupos 8 a 10, usando a DFT, mostra a interação da molécula por meio do O com sítio *top* do MT com energias de adsorção de $5{,}59\,\text{kcal/mol}$ ($\sim 0{,}24\,\text{eV}$) para Ru_8, $15{,}28\,\text{kcal/mol}$ ($\sim 0{,}66\,\text{eV}$) para Rh_8, $6{,}32\,\text{kcal/mol}$ ($\sim 0{,}27\,\text{eV}$) para Pd_8, $3{,}25\,\text{kcal/mol}$ ($\sim 0{,}14\,\text{eV}$) para Os_8, $9{,}08\,\text{kcal/mol}$ ($\sim 0{,}39\,\text{eV}$) para Ir_8 e $14{,}95\,\text{kcal/mol}$ ($\sim 0{,}64\,\text{eV}$) para Pt_8. Com base neste resultado observa-se a interação mais forte do metanol com Rh_8 e Pt_8.

2.3.2 Adsorção de Etanol

Para o etanol, a adsorção sobre MT também tem sido reportada em alguns trabalhos experimentais em função do grau de cobertura da molécula e da temperatura. Por exemplo, uma uma fraca ligação O-metal é reportada para a adsorção deste álcool sobre o Fe.[119] Em superfícies de Ni(111)[81] e Ni(100),[120] ocorre a quimissorção do etanol, com o grupo OH ficando quase paralelo à superfície.[120] Da mesma forma, é observada quimissorção sobre superfícies de superfícies de Cu(100)[121] e de Cu(110)[122] dopadas com átomos de oxigênio. Já em superfície de Rh(111),[123] o etanol é adsorvido molecularmente; enquanto que em Pt(111),[124,125] grande parte do álcool adsorvido sofre dessorção com o aumento da temperatura. Estudos mostrando a adsorção do etanol sobre outras superfícies tais como Ru(0001);[126] Pd(110);[127] Pd(111);[128] Ag(110)[122] e Ir(111)[129] também são encontrados.

Cálculos teóricos via DFT têm sido empregados para complementar a compreensão sobre a interação do etanol com MT. Um estudo envolvendo a adsorção do etanol e água sobre várias superfícies monometálica de diferentes estruturas cristalinas (Fe(110), Co(0001), Ni(111), Cu(111), Ru(0001), Rh(111), Pd(111), Ag(111), Os(0001), Ir(111), Pt(111) e Au(111)) mostra que a interação deste álcool ocorre preferencialmente

via a ligação O−MT e, ainda, que a inclusão da energia de dispersão aumenta a magnitude da energia de adsorção, sendo esse aumento maior para superfícies de metais onde a interação é mais fraca (Cu(111), Ag(111) e Au(111)).[130]

Observou-se ainda que as energias de adsorção variam entre −480 meV (para Ag(111)) e −945 meV (para Os(0001)). Outro estudo sobre a interação também de etanol e água sobre MT_{13}, com MT sendo os metais de transição 3*d*, 4*d* e 5*d* dos grupos 10 e 11 (Ni, Pd, Pt, Cu, Ag e Au), relata energias de adsorção entre −455 meV (para Ag_{13}) e −1095 meV (para Ni_{13}) com o etanol se ligando principalmente via o átomo de oxigênio a um único átomo de MT.

2.3.3 Adsorção de Etilenoglicol

Do ponto de vista experimental, a interação do etilenoglicol com MT pode ser encontrada na literatura para casos envolvendo as superfícies de Cu(110),[131] de Ni(100),[132] de Rh(111), de Ag(110)[133] e Pt(100).[134] Já do ponto de vista teórico, um estudo mostra que configurações resultante de estruturas de partida contendo os dois átomos de oxigênio postos na superfície de Fe(001), Co(0001) e Ni(111) (bidentadas) forneceram as configurações adsorvidas com a maior energia de adsorção comparada à outras resultantes de diferentes orientações da molécula, sendo estas respectivas energias iguais a 36,9 kcal/mol (∼1,60 eV), 31,5 kcal/mol (∼1,37 eV) e 30 kcal/mol (∼1,30 eV).[135]

Sobre diferentes planos de Pt, o etilenoglicol tem sido extensivamente estudado.[136–139] Sendo encontrado que a configuração de adsorção do etilenoglicol mais estável pode conter apenas um átomo de oxigênio adsorvido num sítio *top*[136,137] ou ainda, que dois átomos de O estão ligados a átomos de Pt.[138,139] As energias de adsorção para as configurações com a adsorção de apenas um dos átomos de oxigênio são reportadas no valor de −0,37 eV[137] e −0,57 eV[136] para Pt(111) e −0,66 eV Pt(211),[137] enquanto para a adsorção com ambos os átomos de oxigênio foram de −0,54 eV[138] e −0,31 eV[139] para Pt(111), −0,42 eV para Pt(100) e −0,60 eV[139] para Pt(211).

3 METODOLOGIA

Neste capítulo será apresentada uma breve descrição dos métodos teóricos, das implementações computacionais e das modelagens para sistemas finitos e periódicos empregados neste trabalho. O capítulo começa com o problema de muitos corpos e em seguida, é salientado a aproximação de Born–Oppenheimer que simplifica este problema através do desacoplamento dos movimentos dos elétrons e dos núcleos. Depois, é introduzida a teoria do funcional da densidade consolidada pelos teoremas de Hohenberg–Kohn e pelo esquema de Kohn–Sham, a qual apresenta-se como um método teórico contendo a densidade eletrônica como variável fundamental. Também são relatados funcionais de troca e correlação, os quais têm sido propostos dentro de diferentes abordagens da densidade eletrônica, tais como as aproximações local e semilocal, com ênfase no funcional de troca e correlação semilocal desenvolvido pelos pesquisadores Perdew, Burke e Ernzerhof, o PBE. Além disso, é destacado a inclusão de correção aditiva para descrever as interações de van der Waals, particularmente a correção D3, em decorrência das limitações de funcionais locais e semilocais para descrever os efeitos de dispersão, a descrição das implementações computacionais, tal como as funções base e o método de projetores de ondas aumentadas que viabilizam os cálculos de estrutura eletrônica e os modelos empregados para *clusters* e superfícies. O capítulo encerra-se com os detalhes computacionais sobre os cálculos realizados neste trabalho.

3.1 Problema de Muitos Corpos

A interação entre moléculas e *clusters* e/ou uma superfície sólida a nível atômico pode ser investigada tanto do ponto de vista clássico (e. g., dinâmica molecular)[140,141] como quântico (e.g., cálculos mecânico-quânticos usando a teoria do funcional da densidade).[142,143] Esta última abordagem consegue descrever com uma boa precisão a formação e quebra de ligações que são muito úteis para o entendimento de estrutura eletrônica dos materiais reais e, por exemplo, pode fornecer *insights* sobre adsorbatos em superfícies metálicas[144] e o potencial de eletrocatalisadores.[145] Na química, muitos sistemas podem ser estudados considerando o estado fundamental desses sistemas, uma vez que em tais sistemas, os átomos preferencialmente adotam uma determinada configuração onde há a minimização de energia, de forma que eles podem ser descritos com base na Mecânica Quântica usando a Equação de Schrödinger para um estado estacionário, dada como[146,147]

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

onde $\hat{H}$ é o operador hamiltoniano que descreve as interações das várias partículas do sistema, o qual opera sobre Ψ, a função de onda do sistema resultando nos autovalores E (energia dos diferentes estados quânticos do sistema).

Para um sistema formado por N elétrons e M núcleos, a função de onda Ψ é dada em função das coordenadas dos elétrons, $\mathbf{r}_i$, (incluindo o spin, sendo este aqui omitido por simplificação) e dos núcleos,$\mathbf{R}_i$, tal como

$$\Psi = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, ..., \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, ..., \mathbf{R}_M) \, . \tag{3.2}$$

Já o $\hat{H}$, em unidades atômicas (u.a.) de Hartree, tem a forma

$$\hat{H} = \underbrace{-\sum_i^N \frac{1}{2}\nabla_i^2}_{\hat{T}_e} \underbrace{-\sum_I^M \frac{1}{2M_I}\nabla_I^2}_{\hat{T}_n} \underbrace{-\sum_I^M \sum_i^N \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|}}_{\hat{V}_{ne}} \underbrace{+\sum_{i<j}^N \sum_j^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}_{\hat{V}_{ee}} \underbrace{+\sum_I^M \sum_{I<J}^M \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}}_{\hat{V}_{nn}} \, , \tag{3.3}$$

onde ∇_i^2, ∇_I^2 são os operadores Laplacianos, os quais são as segundas derivadas com relação às coordenadas do i-ésimo elétron e I-ésimo núcleo, respectivamente. Já os termos $\hat{T}_e$, $\hat{T}_n$, $\hat{V}_{ne}$, $\hat{V}_{ee}$ e $\hat{V}_{nn}$ correspondem aos operadores para a energia cinética dos elétrons e dos núcleos, os potenciais de interação elétron-núcleo, elétron-elétron e núcleo-núcleo, nessa ordem.

Problemas envolvendo um sistema contendo múltiplas partículas, cuja coordenadas são dependentes umas das outras são conhecidos como problemas de muitos corpos. De forma que a solução da eq. 3.1 para sistemas envolvendo muitos corpos não é trivial, o que acaba sendo impossível resolvê-la sem recorrer à aproximações, uma delas é a aproximação de Born–Oppenheimer (BO),[148] descrita a seguir.

3.2 Aproximação de Born–Oppenheimer

A aproximação BO é usada para simplificar o Hamiltoniano na equação 3.4 no Hamiltoniano eletrônico, $\hat{H}_e$, através do desacoplamento do movimento dos núcleos do movimento dos elétrons. Essa consideração é feita com base nas diferentes escalas temporais (ou de energia) dos movimentos dos núcleos e dos elétrons e é válida quando a diferença entre estas escalas são grandes. O desacoplamento do movimento dos elétrons do dos núcleos resulta na desconsideração do termo cinético dos núcleos e assim tratando o potencial de interação núcleo-núcleo como uma constante. Assim, $\hat{H}$, pode ser simplificado como o Hamiltoniano eletrônico $\hat{H}_e$

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} \, . \tag{3.4}$$

E a função onda na equação 3.2 pode ser dada agora como

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi(\mathbf{r};\mathbf{R})\chi(\mathbf{R}) \, , \tag{3.5}$$

ou seja, a função de onda é separada em funções eletrônicas e nucleares, onde as funções de onda dos elétrons são dadas em função das coordenadas dos núcleos. Dentro desta aproximação, primeiramente, o problema eletrônico é resolvido e depois o movimento dos núcleos é tratado sob à ação de um campo médio gerado pelos elétrons. Esta aproximação falha nos casos em que a velocidade dos núcleos aproxima-se da dos elétrons, uma vez que as escalas de energias se aproximam.

Felizmente, aqui neste trabalho os problemas podem ser tratados dentro da aproximação BO. Porém, mesmo com a aproximação BO, a equação de Schrödinger para sistemas multi-eletrônicos não pode ser resolvida analiticamente para sistemas com mais de duas partículas. Assim, são introduzidos métodos numéricos com diferentes abordagens como os métodos *ab initio*: de Hatree–Fock (HF) e pós-HF (método Interação de Configurações, Teoria de Pertubação de *Møller–Plesset* e método *Coupled Cluster*), os quais necessitam de $3N$ coordenadas para descrever um dado sistema, o que a limitando suas aplicações a sistemas contendo apenas algumas dezenas de átomos devido o custo computacional.

A teoria do funcional de densidade, no entanto, é uma abordagem que descreve um sistema em função da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$, onde a relação entre o número de elétrons de um sistema e a densidade é dada como:

$$N = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}\,, \tag{3.6}$$

e assim, na DFT o uso da densidade eletrônica em vez da função de onda, troca o problema envolvendo $3N$ de um sistema de N elétrons por apenas três coordenadas da densidade eletrônica (x, y, z), tornando-se muito atraente por permitir o estudo de sistemas com tamanhos moderados com boa acurácia. Na seção seguinte serão apresentados mais detalhes do formalismo da DFT.

3.3 Teoria do Funcional da Densidade

A densidade eletrônica como variável fundamental para o problema de muitos corpos foi primeiramente reportada por Thomas (1927)[149] e Fermi (1928).[150] Porém, Hohenberg e Kohn (HK)[151] em 1964 e Kohn e Sham (KS)[152] em 1965 forneceram os fundamentos modernos dos atuais métodos baseados na DFT através de dois teoremas de HK e do esquema de KS, onde um conjunto de equações são resolvidas de forma auto-consistente.

3.3.1 Teoremas de Hohenberg–Kohn

O primeiro teorema HK[151] estabelece que o potencial externo $v_{ext}(\mathbf{r})$, é determinado como sendo um funcional unívoco da densidade eletrônica do estado fundamental $\rho(\mathbf{r})$, além de uma constante aditiva trivial. Ou seja, a densidade eletrônica do estado

fundamental de um sistema corresponde a apenas um dado potencial externo. Assim, a energia de um sistema pode ser dada como um funcional da densidade eletrônica, tal como na equação

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_e[\rho(\mathbf{r})] + V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] \,, \tag{3.7}$$

onde T_e é a energia cinética dos elétrons; V_{ee}, o potencial de interação elétron-elétron e V_{ext} o potencial externo, isto é, o potencial devido à ação dos núcleos. Esta equação pode ser reescrita como

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \,, \tag{3.8}$$

sendo:

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] \,, \tag{3.9}$$

onde o funcional $F[\rho(\mathbf{r})]$ depende somente de $\rho(\mathbf{r})$ e é universal, ou seja, sua forma não depende do sistema particularmente considerado. A forma deste funcional é desconhecida e, portanto, a obtenção da energia diretamente a partir da equação 3.8 é inviável.

No segundo teorema de HK, aplicando o princípio variacional, é demonstrado que a energia obtida para toda densidade tentativa $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$, i.e. uma dada densidade inicial usada para obter a energia do sistema, tal que $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$ e $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$ para todo $\mathbf{r}$, será maior que a energia do estado fundamental, E_0, ou seja:

$$E_0 \leq E_v[\tilde{\rho}] \,, \tag{3.10}$$

onde $E_v[\tilde{\rho}(\mathbf{r})]$ é a energia variacional para uma densidade tentativa. Dessa forma, com base neste teorema, a energia do estado fundamental de um sistema pode ser obtida pelo método variacional, o qual busca encontrar a densidade eletrônica do estado fundamental, através da minimização da energia.

A escolha da densidade eletrônica deve ser feita cuidadosamente de maneira que ela seja v-representável e N-representável. A v-representatividade da densidade eletrônica assegura que o potencial externo $\tilde{v}(\mathbf{r})$, obtido a partir de $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$, seja o verdadeiro potencial externo. Já a N-representatividade garante que ρ seja obtida a partir de uma função de onda Ψ antissimétrica, sendo atingida se as condições nas equações 3.11 forem satisfeitas.

$$\rho(\mathbf{r}) \geq 0 \,, \tag{3.11a}$$

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \,, \tag{3.11b}$$

$$\int |\nabla \rho(\mathbf{r})^{1/2}|^2 d\mathbf{r} < \infty \quad . \tag{3.11c}$$

A restrição da v-representatividade pode ser eliminada com a formulação da procura restrita de Levy, onde o funcional universal na Equação 3.9 pode ser definido como:

$$F[\rho_0] = \langle \Psi_0 | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} | \Psi_0 \rangle = \min_{\Psi \to \rho_0} \langle \Psi | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \,, \tag{3.12}$$

sendo procurado entre todas as funções de onda antissimétricas, aquela que gera a densidade de entrada ρ_0 e o funcional $F[\rho_0]$ corresponde ao valor mínimo esperado de $\langle \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} \rangle$. Essa definição também elimina outra limitação original dos teoremas HK, a necessidade de não degenerescência dos estados. Embora os teoremas de HK estabeleçam a base matemática para os métodos da DFT, eles não fornecem o modo de calcular a energia E_0 a partir de ρ_o.

3.3.2 Equações de Kohn–Sham

A forma exata do funcional da energia cinética dos elétrons é desconhecida, de maneira que a obtenção da energia E_0 direta a partir da eq.3.7, proposta pelo primeiro teorema HK, é inviável. Assim para contornar esse problema, Kohn e Sham[152] desenvolveram um método usando um conjunto de equações resolvidas por um procedimento autoconsistente com base num sistema de referência de partículas não interagentes. Eles consideraram que este sistema de referência, onde a energia cinética dos elétrons é $T_s[\rho]$[a], continha exatamente a ρ_0 que um sistemas de partículas interagentes, ou seja, a energia do estado fundamental deste sistema de referência é igual a do sistema de partículas não interagentes. Assim, o funcional dado na Equação 3.9 pode ser reescrito na forma

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \,, \tag{3.13}$$

no qual a energia cinética, $T_s[\rho(\mathbf{r})]$, é agora dada com base no sistema de partículas não interagentes, e J corresponde à interação Coulômbica clássica, ou seja, a repulsão elétron-elétron.

O termo $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$, por sua vez, corresponde à energia de troca e correlação dada por

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = T_e[\rho(\mathbf{r})] - T_s[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] - J[\rho(\mathbf{r})] \,, \tag{3.14}$$

o qual contém a diferença entre as energias cinéticas de sistema de partículas interagentes e não interagentes ($T_e - T_s$) e a diferença entre o potencial de interação elétron-elétrons, o qual contém as interações repulsivas, a troca e a correlação eletrônica, e a interação Coulômbica clássica ($V_{ee} - J$). Em $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$, a primeira diferença tem uma contribuição muito pequena, logo, a contribuição predominante vem da troca e correlação eletrônica. Substituindo a Equação 3.13 na 3.8, temos

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \,. \tag{3.15}$$

[a] O índice s é usado para indicar que este termo se refere a energia cinética do sistema de referência, no qual os elétrons não interagem.

A minimização do funcional da energia dado por KS na Equação 3.15 é obtida com base no princípio variacional, tal que:

$$\frac{\delta}{\delta\rho(\mathbf{r})}(E[\rho(\mathbf{r})] - \mu\int\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}) = 0\,, \tag{3.16}$$

sendo μ (Equação de Euler)

$$\mu = v_{ef}(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_s[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r})}\,, \tag{3.17}$$

e v_{ef}, o potencial efetivo de KS, o qual é derivado dos funcionais de energia potencial:

$$v_{ef}(\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + \int\frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})}\,, \tag{3.18}$$

onde o último termo no lado direito corresponde ao potencial de troca e correlação, $v_{xc}(\mathbf{r})$, dado como

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r})}\,. \tag{3.19}$$

Esse potencial $v_{xc}(\mathbf{r})$ não têm a forma exatamente conhecida e mais adiante será visto que ele pode ser separado e proposto usando diferentes aproximações para a densidade. A equação 3.18, contudo, mostra a obtenção do potencial efetivo v_{ef}, o qual é obtido a partir da densidade eletrônica, conforme enunciado pelo primeiro teorema de HK. Substituindo o v_{ef} na Equação de Schrödinger de um elétron

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla + v_{ef}(\mathbf{r})\right]\psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r})\,, \tag{3.20}$$

obtêm-se os orbitais de KS ψ_i, os quais são os N mais baixos autoestados do Hamiltoniano de um elétron do sistema de referência de KS. Para um dado sistema, a energia total pode ser obtida como

$$E = \sum_i^N\varepsilon_i - \frac{1}{2}\int\frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{\mathbf{r}-\mathbf{r}'}d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] - \int v_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}\,,\ \text{onde} \tag{3.21}$$

$$\sum_i^N\varepsilon_i = \sum_i^N\langle\psi_i|-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}(\mathbf{r})|\psi_i\rangle = T_s[\rho(\mathbf{r})] + \int v_{ef}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}\,. \tag{3.22}$$

E a partir dos orbitais de KS, a densidade eletrônica, $\rho(\mathbf{r})$, é calculada de acordo com a Equação:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N|\psi_i(\mathbf{r})|^2\,. \tag{3.23}$$

As Equações 3.18, 3.20 e 3.23 são empregadas no método de KS, onde inicialmente uma dada densidade $\rho(\mathbf{r})$ é usada para gerar o $v_{ef}(\mathbf{r})$ através da Equação 3.18 e, a partir das Equações 3.20 e 3.23, obtém-se uma nova densidade $\rho(\mathbf{r})$ usada para

determinar novamente o potencial efetivo e, em seguida, os orbitais de KS são obtidos e a energia total do sistema. Caso essa energia seja a mínima obtida dentro de certos critérios de convergência, o cálculo é finalizado, caso contrário, a densidade é usada para reiniciar o processo. Assim, este procedimento é feito de forma autoconsistente devido a dependência cíclica entre as variávies ρ, v_{ef} e ψ_i.

3.3.3 Funcionais de troca e correlação

Através do método de KS, o problema da forma desconhecida para o funcional $T_e[\rho]$ na Equação 3.9 pôde ser resolvido, contudo, outro problema surgiu, uma vez que a forma do funcional de troca e correlação $E_{xc}[\rho]$ também é desconhecida. Diferentes aproximações têm sido empregadas na construção de funcionais $E_{xc}[\rho]$ como, por exemplo, a LDA (*Local Density Approximation*) e GGA (*Generalized Gradient Approximation*).

Na LDA, um sistema de partículas interagentes é descrito localmente usando um gás de elétrons homogêneo (*homogeneous electron gas*, HEG). Embora a ideia já tenha sido considerada na teoria de Thomas-Fermi-Dirac, durante a formulação do método KS, ela também foi empregada para propor um funcional $E_{xc}^{LDA}[\rho]$. O funcional de troca e correlação com base na LDA tem a forma geral expressa como:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}^{HEG}[\rho(\mathbf{r})]d\mathbf{r}\,, \tag{3.24}$$

onde $\varepsilon^{HEG}[\rho(\mathbf{r})]$ corresponde à energia de troca e correlação de um gás de elétrons homogêneo com densidade $\rho(\mathbf{r})$ por partícula. Considerando o $v_{xc}(\mathbf{r})$ definido na Equação 3.19, tem-se que:

$$v_{xc}^{HEG}[\rho(\mathbf{r})] = \varepsilon_{xc}^{HEG}[\rho(\mathbf{r})] + \rho(\mathbf{r})\frac{\delta\varepsilon_{xc}^{HEG}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r})}\,, \tag{3.25}$$

com $\varepsilon_{xc}^{HEG}[\rho(\mathbf{r})]$ sendo separado em termos das contribuições de troca ε_x^{HEG} e correlação ε_c^{HEG} de um gás de elétrons homogêneo:

$$\varepsilon_{xc}^{HEG}[\rho(\mathbf{r})] = \varepsilon_x^{HEG}[\rho(\mathbf{r})] + \varepsilon_c^{HEG}[\rho(\mathbf{r})]\,, \tag{3.26}$$

onde a forma da energia de troca de um gás de elétrons homogêneo, $\varepsilon_x^{HEG}[\rho]$, é conhecida e dada por Dirac[153] como:

$$\varepsilon_x^{HEG}[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)\rho^{1/3} = -\frac{3}{4}\left(\frac{9}{4\pi^2}\right)^{1/3}\frac{1}{r_s} = -\frac{0.458}{r_s}u.a.\,, \tag{3.27}$$

sendo $r_s = (3/4\pi\rho)^{1/3}$ que corresponde a distância intereletrônica em unidade atômica.

A forma analítica de $\varepsilon_c^{HEG}[\rho]$ não é conhecida como a de $\varepsilon_x^{HEG}[\rho]$, tal que, para a correlação eletrônica, surgiram diferentes funcionais parametrizados como, por exemplo, aqueles propostos por Barth e Hedin,[154] de Vosco, Wilk e Nusair,[155] Perdew e

Zunger,[156] e Perdew e Wang,[157] sendo os três últimos baseados em simulações de Monte Carlo quântico realizadas por Ceperley e Alder.[158] A LDA apresenta bons resultados para sistemas "bem comportados"como sistemas fortemente ligados. Porém, tem limitações devido a não descrição da não-homogeneidade da densidade em sistemas reais, o não cancelamento completo da auto-interação pela correlação eletrônica, a desconsideração dos efeitos de troca e correlação não locais, bem como, a falha em descrever a correlação eletrônica fortemente localizada.

Assim, visando considerar o caráter não homogêneo da densidade eletrônica e com isso obter uma melhor descrição dos sistemas que não possuem uma densidade uniforme, os funcionais de troca e correlação propostos dentro da GGA incluem a dependência não só de ρ, mas também do gradiente da densidade, $\nabla\rho$. A forma geral um funcional de troca e correlação GGA é expressa como:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}))d\mathbf{r}\,, \tag{3.28}$$

e a partir da Equação 3.19, tem-se o potencial v_{xc}^{GGA}:

$$v_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{\delta f}{\delta\rho(\mathbf{r})} - \nabla\cdot\frac{\delta f}{\delta\nabla\rho(\mathbf{r})}\,. \tag{3.29}$$

Vários funcionais de troca e correlação usando a GGA têm sido propostos a partir de (i) expressões sem a inserção de parâmetros experimentais, obtidas por métodos teóricos, contendo coeficientes que satisfazem certas condições de contorno reproduzindo resultados exatos dentro de limites conhecidos ou (ii) inserindo aos funcionais parâmetros ajustados a partir de dados experimentais. No caso dos funcionais parametrizados, a aplicação deles é bem sucedida para sistemas tais como aqueles dentro do conjunto utilizados nas parametrizações, porém apresentam limitações quanto à transferibilidade. Já os não empíricos têm a vantagem de serem aplicados aos mais variados sistemas.

Dentre os $E_{xc}^{GGA}[\rho]$, o funcional de troca e correlação proposto por Perdew, Burke e Ernzerhof, E_{xc}^{PBE},[159] destaca-se por não conter termos empíricos na sua formulação e, portanto, apresenta uma grande aplicabilidade, o qual foi empregado neste trabalho. Baseado no funcional PW91 proposto por Perdew e Wang,[157] este funcional têm as suas contribuições de troca e de correlação expressas da seguinte forma:

$$E_x^{PBE} = \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_x^{HEG}[\rho(\mathbf{r})]F_x(s)d\mathbf{r}\,, \tag{3.30a}$$

$$E_c^{PBE} = \int \rho(\mathbf{r})[\varepsilon_c^{HEG}[\rho(\mathbf{r})] + H_c(r_s,t)]d\mathbf{r}\,. \tag{3.30b}$$

A função $F_x(\mathbf{s})$ é um fator de melhoramento na aproximação de troca local que depende de um gradiente adimensional da densidade, $s = \nabla\rho(\mathbf{r})/(2k_F\rho)$, tal que:

$$F_x(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1+\mu s^2/\kappa}\,, \tag{3.31}$$

onde $\mu = \beta(\pi^2/3) \simeq 0,21951$ com $\beta = 0,066725$. A forma desta expressão (*i*) satisfaz a condição de escala uniforme; (*ii*) como $F_x(0) = 1$, recupera a aproximação local, e (*iii*) satisfaz o limite de Lieb-Oxford,[160] ($\varepsilon_x(\mathbf{r}) \geq -1.679\rho(\mathbf{r})^{4/3}$), tal que em toda parte $F_x(s) \leq 1,804$ fornecendo $\kappa = 0,804$.

A Função $H_c(r_s, t)$ é um termo adicional à contribuição de correlação local, dado como

$$H_c(r_s, t) = \frac{e^2}{a_0} ln \left\{ 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] \right\} , \tag{3.32}$$

onde r_s é o raio local de Seitz relacionado com a ρ por $\rho = 3/4\pi r_s^3 = k_F^3/3\pi^2$ e $t = |\nabla\rho(\mathbf{r})|/2\phi k_s \rho$, um gradiente adimensional da densidade, o qual é escalado pelo vetor de onda de Thomas-Fermi (k_s) em vez do vetor de onda de Fermi (k_F) e e^2/a_0 é um fator em termos de unidades atômicas, sendo a_0 o raio de Bohr. Já a forma da função A é:

$$A = \frac{\beta}{\gamma} [exp - \varepsilon_c^{HEG} \gamma \phi^3 e^2/a_0 - 1]^{-1} . \tag{3.33}$$

A forma de H na Eq. 3.32 (*i*) tende à correta expansão do gradiente de segunda ordem em altas densidades, no limite $t \to 0$; (*ii*) para densidades variando rapidamente, ela se aproxima de $-\varepsilon_c^{HEG}$ ($t \to \infty$) e (*iii*) cancela a singularidade de ε_c^{HEG} no limite de altas densidades, forçando a energia de correlação para uma constante numa escala uniforme da densidade. O PBE é um funcional que destaca-se por não conter parâmetros experimentais. Embora melhorias tenham sido obtidas com os funcionais de troca e correlação da GGA, tal como os funcionais da LDA, estes ainda apresentam limitações como a não descrição do efeito da não localidade e pela não compensação da auto-interação no termo Hartree nestes funcionais.

3.3.4 Correção de van der Waals

Os funcionais locais e semilocais (como E_{xc}^{LDA} e E_{xc}^{GGA}) não conseguem descrever adequadamente sistemas que contêm interações de van der Waals (vdW)[b], as quais surgem devido à flutuações na densidade eletrônica de sistemas não ligados quimicamente, onde para um dado par interagente A e B, o potencial destas interações varia com $-C/r^6$, onde C é uma constante e r a distância entre A e B. Os efeitos dispersivos podem ser tratados dentro da DFT através de duas opções disponíveis: uma é o uso de funcionais que incluem estes efeitos não locais e outra é o uso de correções aditivas à energia total para tratar tais efeitos. Geralmente, a primeira opção apresenta um custo computacional mais elevado que a segunda. Portanto, neste trabalho uma correção de van der Waals foi usada para incluir os efeitos da energia de dispersão nos sistemas aqui estudados, onde a energia total de sistema incluindo as contribuições da dispersão,

[b] Neste caso, as interações de vdW referem-se a apenas às dispersões de London que não estão presentes nos funcionais de troca e correlação.

$E^{\text{DFT+disp}}$, é dada como:

$$E_{tot}^{\text{DFT+disp}} = E_{tot}^{\text{DFT}} + E_{tot}^{\text{disp}} \,, \tag{3.34}$$

com a energia total de dispersão, E_{tot}^{disp} sendo acrescentada à energia total calculada com o esquema da DFT padrão (o esquema de KS), E_{tot}^{DFT}. Há vários tipos de correção de van der Waals, como as correções propostas por Grimme (D,[161] D2[162] e D3[163]) e as de Tkatchenko-scheffer (TS,[164] TSC+SCS[165] e MBD[165]).

Recentemente, um estudo sobre a adsorção de álcool e água sobre superfícies de metais de transição mostrou que a correção de vdW D3 e o método com blindagem auto-consistente (TS+SCS) foram melhores para a descrição destes sistemas.[166] Outros estudos também apontam a boa acurácia da correção de vdW D3 em descrever a interação entre moléculas e sistemas metálicos.[167,168] Assim, a correção de vdW D3 foi escolhida para ser aplicada neste trabalho. O termo E_{disp} na equação 3.34 para esta correção é dado como:

$$E^{disp} = E^{(2)} + E^{(3)} \,, \tag{3.35}$$

onde $E^{(2)}$ corresponde a uma contribuição de dispersão entre dois corpos A e B, o qual é também o termo mais importante para esta correção e $E^{(3)}$ um termo para três corpos A,B e C, sendo $E^{(2)}$ dado por:

$$E^{(2)} = \sum_{AB} \sum_{n=6,8,10} s_n \frac{C_n^{AB}}{r_{AB}^n} f_{d,n}(r_{AB}) \,. \tag{3.36}$$

Os termos C_n^{AB} e r_{AB} são, respectivamente, o coeficiente de dispersão médio de ordem n e a distância internuclear entre A e B, enquanto s_n é um fator de escala. Os coeficientes C_6^{AB} são obtidos pela fórmula de Casimir-Polder, considerando a polarizabilidade média de dipolo $\alpha(i\omega)$ em uma frequência imaginária ω, tal como:

$$C_6^{AB} = \frac{3}{\pi} \int_0^{\infty} \alpha^A(i\omega)\alpha^B(i\omega) d\omega \,, \tag{3.37}$$

e os coeficientes de ordem elevada são calculados recursivamente.

A função $f_{d,n}(r_{AB})$ é uma função de amortecimento usada para evitar singularidade em valores muito pequenos de r_{AB} e efeitos de dupla contagem da correlação eletrônica em distâncias intermediárias, apresentando a forma:

$$f_{d,n}(r_{AB}) = \frac{1}{1 + 6(r_{AB}/s_{r,n}R_0^{AB})}. \tag{3.38}$$

onde $s_{r,n}$ é um fator de escala de ordem n com dependência do raio de corte R_0^{AB}. Já o termo de três corpos $E^{(3)}$ na equação 3.35, apresenta a forma:

$$E^{(3)} = \sum_{ABC} f_{d,(3)}(\bar{r}_{ABC}) E^{ABC} \,, \tag{3.39}$$

sendo $f_{d,(3)}(\bar{r}_{ABC})$, a função de amortecimento; $\bar{r}_{ABC}$, a distância média entre os átomos A, B e C e E^{ABC} igual a:

$$E^{ABC} = \frac{C_9^{ABC}(3cos\theta_a cos\theta_b cos\theta_c + 1)}{r_{AB} r_{BC} r_{CA}^3}, \tag{3.40}$$

tal que $C_9^{ABC} \approx \sqrt{C_6^{AB} C_6^{AC} C_6^{BC}}$, é uma constante de dipolo triplo; enquanto, θ_a, θ_b e θ_c são os ângulos formados pelo triângulo dado pelos átomos A, B e C; e r_{AB}, r_{BC}, r_{CA} são respectivas distâncias interatômicas entre A e B, B e C e C e A.

Com relação à interação entre dois corpos, Grimme *et al.*,[163] relata que essa interação apresenta instabilidades para ordens elevadas, de maneira que a soma precisa ser truncada para n = 8. Além disso, não é recomendado a inclusão do termo de três corpos, pois o mesmo tem apenas uma pequena contribuição, bem como, aumenta o custo computacional e pode ainda deteriorar os resultados.[169]

3.4 Implementação Computacional

Os métodos da DFT são implementados nos códigos computacionais com as equações sendo resolvidas iterativamente por serem não-lineares. Resumidamente, a

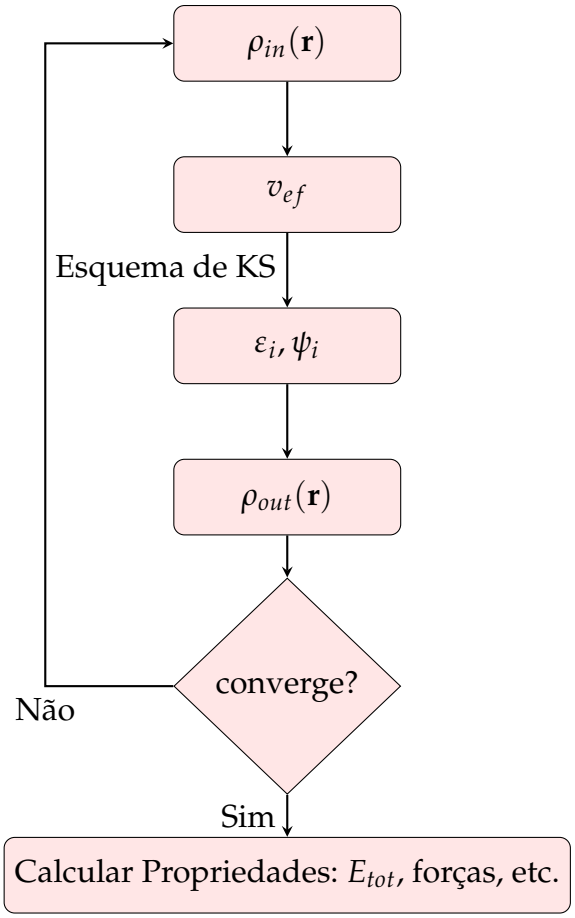


Figura 2: Esquema de um ciclo autoconsistente segundo a abordagem com base na DFT.

Figura 2 apresenta um esquema de um ciclo autoconsistente onde uma densidade inicial $\rho_{in}(\mathbf{r})$ é fornecida como uma densidade tentativa, a qual gera o potencial efetivo v_{ef} empregado na solução da Equação de KS para obter os autovalores ε_i e os orbitais de KS ψ_i, e estes, por sua vez, são usados na obtenção de uma nova densidade eletrônica $\rho_{out}(\mathbf{r})$. Caso se atinja os critérios de convergência como a força sobre os átomos e a precisão da energia total do sistema, $\rho_{in}(\mathbf{r})$ será usada para determinar as propriedades do sistema (como a energia, as forças, entre outras), caso contrário, $\rho_{in}(\mathbf{r})$ é misturada com $\rho_{out}(\mathbf{r})$ para fornecer uma nova densidade inicial e o ciclo é reiniciado.

3.4.1 Funções de base

No esquema de KS, os orbitais são expandidos em termos de funções base, as quais são funções matemáticas que descrevem um dado sistema. Existem diferentes funções base, no entanto, a utilização das mesmas deve ser feita considerando a natureza do problema a ser investigado, de forma que a escolha de uma função base leve a uma descrição precisa e com um baixo custo computacional.

No caso de sistemas como sólidos e superfícies cujas estruturas apresentam periodicidade de rede cristalina, o arranjo atômico pode ser definido por uma determinada rede de Bravais, na qual cada ponto no espaço está associado a um conjunto de átomos com posições específicas, tal que para três dimensões, um ponto na rede de Bravais é dado pelo vetor de translação $\mathbf{T}$:

$$\mathbf{T} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3 \,, \tag{3.41}$$

onde n_1, n_2, e n_3 inteiros e $\mathbf{a}_i$ são os vetores de translação primitivos da rede de Bravais.

Para tais sistemas periódicos, o arranjo regular dos átomos implica também na periodicidade do potencial. Assim, as funções de ondas de sistemas com o potencial periódico podem ser descritas de acordo com o teorema de Bloch, no qual as autofunções associadas ao vetor de onda $\mathbf{k}$ no espaço recíproco são dadas como o produto entre uma onda plana e uma função contendo periodicidade da rede de Bravais:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \,, \tag{3.42}$$

onde $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ é a função com periodicidade da rede cristalina, de forma que

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \tag{3.43}$$

Dado vetor de onda de Bloch, $\mathbf{k}$, o qual é um vetor da rede recíproca, escrito na forma:

$$\mathbf{k} = m_1\mathbf{b}_1 + m_2\mathbf{b}_2 + m_3\mathbf{b}_3 \,, \tag{3.44}$$

onde m_i são inteiros e $\mathbf{b}_i$ são os vetores no espaço recíproco (espaço dos k). A relação entre os vetores de onda no espaço recíproco e os vetores primitivos de uma dada rede

de Bravais é dada tal que $\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$, onde

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} , \tag{3.45a}$$

$$\mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} , \tag{3.45b}$$

$$\mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} , \tag{3.45c}$$

tal como no espaço real, onde os vetores b_i podem ser usados para definir uma célula primitiva no espaço recíproco, a qual é chamada de primeira zona de Brillouin.

As funções periódicas $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ na equação 3.42 podem então ser expandidas usando a análise de Fourier como:

$$u_i(\mathbf{r},\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} c_i(\mathbf{G},\mathbf{k}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} , \tag{3.46}$$

onde Ω corresponde ao volume da célula e G é o conjunto de vetores no espaço de Fourier (espaço recíproco). O subscrito i refere-se às bandas eletrônicas. Os orbitais de KS, por sua vez, são expressos como:

$$\psi_i = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} c_i(\mathbf{G},\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} , \tag{3.47}$$

sendo os coeficientes $c_i(\mathbf{G},\mathbf{k})$ dependentes de $\mathbf{G}$ e de $\mathbf{k}$. Dessa forma, os autoestados de KS na equação 3.20 correspondem aos $c_i(\mathbf{G},\mathbf{k})$ que levam à minimização da energia total. Devido à periodicidade de rede, as propriedades de sistema tais como energia total, densidade de estados, entre outras, podem ser obtidas envolvendo a integração dos orbitais de KS ocupados, restritos aos estados dentro da primeira zona de Brillouin, a célula primitiva no espaço recíproco usada para definir toda a rede.

A integração da zona de Brilluoin requer uma quantidade infinita de pontos $\mathbf{k}$, de maneira que é possível trocar o problema da integração por um somatório utilizando uma malha contendo um número finito de pontos $\mathbf{k}$, ou seja, $\int_{BZ} d\mathbf{k} \rightarrow \sum_{\mathbf{k}} w_{\mathbf{k}}$ (com $w_{\mathbf{k}}$ sendo o peso de pontos de integração). Uma malha mais densa implica em um maior custo computacional. A amostragem dos pontos $\mathbf{k}$ finitos é obtida por diferentes métodos tais como os propostos por Baldereschi,[170] Monkhorst–Pack,[171] Chadi–Cohen[172] e Evarestov–Smirnov.[173] Outro problema é a impossibilidade de usar infinitas ondas planas, surgindo, assim, a necessidade da truncagem usando uma energia de corte para as ondas planas. A energia de corte é dada como:

$$E_c \geq \frac{1}{2}|\mathbf{k} + \mathbf{G}|. \tag{3.48}$$

Com a truncagem dos pontos $\mathbf{k}$, espera-se o aumento dos vetores $\mathbf{G}$ permitindo que o cálculo atinja a convergência rapidamente. Dessa forma, o número de pontos $\mathbf{k}$ e a energia de corte das ondas planas tornam-se importantes parâmetros computacionais.

3.4.2 Método dos Projetores de Onda Aumentada

As ligações químicas nos materiais reais ocorrem efetivamente entre os elétrons de valência e, portanto, são muito importantes na descrição das propriedades dos materiais. Já os elétrons do caroço (aqueles mais fortemente ligados ao núcleo) têm pouca influência nas propriedades dos materiais. Devido ao forte potencial atrativo dos núcleos, as funções de ondas oscilam mais rapidamente nas regiões próximas aos núcleos e variam mais suavemente nas regiões mais distantes, onde estão os elétrons de valência. As fortes oscilações nas regiões próximas aos núcleos dificultam a expansão das ondas planas, assim, a separação entre elétrons do caroço e elétrons de valência tem sido usada para descrever os elétrons em métodos computacionais, tal como no método PAW (*Projector Augmented Wave*)[174] aqui empregado. Este método é baseado nos métodos de ondas planas aumentadas (APW),[175] onde as funções de onda são divididas para descrever distintamente as regiões próximas aos núcleos consideradas esferas centradas nos átomos e as regiões mais distantes chamadas de regiões intersticiais.

Segundo o método PAW, uma transformação linear $\tilde{\tau}$

$$\hat{\tau} = 1 + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle)\langle\tilde{p}_i| \tag{3.49}$$

é aplicada a uma pseudo função de onda $\tilde{\Psi}$, tal que, uma função de onda verdadeira *all electron* (AE) Ψ é dada como:

$$|\Psi\rangle = |\tilde{\Psi}\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle)\langle\tilde{p}_i|\tilde{\Psi}\rangle \ , \tag{3.50}$$

onde ϕ_i corresponde a ondas parciais AE, $\tilde{\phi}_i$ são pseudo ondas parciais, as quais são idênticas às ondas parciais AE fora da região de aumento (região intersticial) e $\tilde{p}_i$, funções projetoras das pseudo ondas parciais dentro da esfera de aumento, obedecendo a relação $\tilde{p}_i|\tilde{\Psi} = \delta_{ij}$. Tanto $\tilde{\phi}_i$ quanto $\tilde{p}_i$ são representadas em ondas planas, já ϕ_i são funções numa grade radial multiplicadas por harmônicos esféricos. O índice i refere-se a um dado sítio atômico.

O método PAW baseia-se ainda na aproximação de caroço congelado, na qual os estados do caroço são importados dos átomos livres e não são relaxados, visto que os elétrons do caroço não participam efetivamente das ligações químicas, o que reduz o custo computacional. Mais informações sobre os projetores empregados neste trabalho estão disponíveis no Apêndice A.

3.5 Modelagens de *cluster* e superfícies

Os cálculos de estrutura eletrônica dos sistemas aqui estudados (*cluster*, superfícies e moléculas) foram realizados usando o código VASP (Vienna *Ab initio* Simulation Package), o qual foi desenvolvido para sistemas periódicos. Para o estudo de *clusters*,

foram escolhidas as estruturas MT_{15} obtidas por Chaves et al,[176] as quais foram apenas as configurações putativas de mínimo global dos conjuntos contendo 15 átomos para os metais de transição 3*d*, 4*d* e 5*d* do grupo 8 a 11. A Figura 3 mostra o exemplo do *cluster* de Ag_{15} (em A) dentro de uma caixa de simulação, onde o *cluster* está posicionado na origem mantendo uma distância mínima entre as suas imagens periódicas de cerca de aproximadamente 17 Å para que as interações entre elas fossem suficientemente pequenas para evitar a interação entre as imagens periódicas, visto que o VASP é um código periódico.

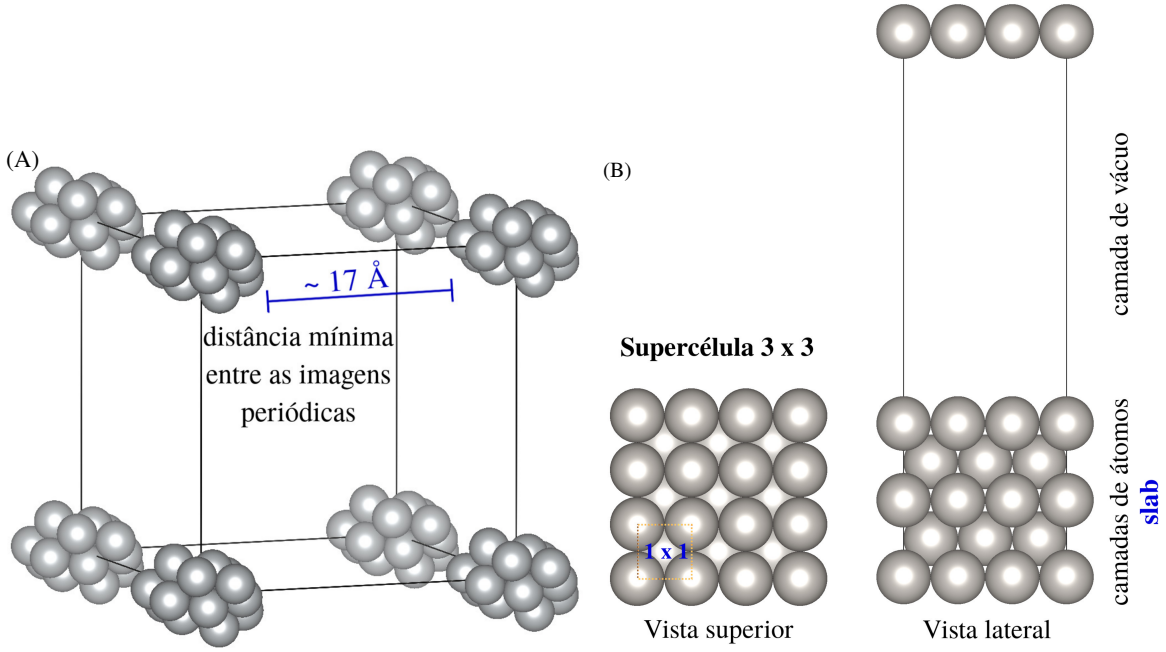


Figura 3: Em (A) é mostrado um exemplo de *cluster* numa caixa de simulação usando para o *cluster* de prata contendo quinze átomos. Enquanto em (B) tem-se o modelo de *slab* utilizado para descrever a superfície Pt(100).

Para o estudo das superfícies, foi utilizado a aproximação de supercélulas, na qual superfícies são criadas a partir da repetição de células unitárias do cristal ao longo das dimensões x e y inserindo uma camada de vácuo entre um certo número de camadas atômicas (*slab*) ao longo do eixo z. Foi realizado também teste de convergência para avaliar o número de camadas empregado. A Figura 3 (em B) apresenta o modelo empregado para a construção da superfície da Pt(100). Nesse modelo uma supercélula 3×3 foi construída pela repetição dos vetores da célula primitiva (célula em destaque 1×1) nas direções x e y e usando cinco camadas de átomos ao longo do eixo z, separadas por uma camada de vácuo de cerca de 20 Å.

3.6 Detalhes Computacionais

Os cálculos de estrutura eletrônica usando a abordagem DFT foram realizados incluindo a polarização de spin. No pacote de simulação computacional VASP, isto é feito usando ISPIN = 2 no INCAR, o arquivo de entrada que contém as informações sobre o tipo de cálculo e forma como ele será feito. Foi empregado o funcional de troca e correlação PBE-GGA, um funcional considerado não empírico que apresenta melhoras devido à inclusão das características não homogêneas da densidade. E, devido à incapacidade do funcional PBE em descrever as interações de dispersão, às vezes, referidas como interações de van der Waals, foi incluída na metodologia padrão DFT a correção de van der Waals D3 proposta por Grimme *et al.*, uma vez que alguns dos sistemas aqui estudados envolveram a interface moléculas-MT, onde as interações dispersivas podem ter um papel muito importante. Esta correção foi feita adicionando o parâmetro IVDW = 11 no INCAR.

O método PAW foi empregado, tal como implementado no VASP, usando os projetores para descrever as interações elétrons–íons. Mais informações sobre os projetores PAW são encontradas no Apêndice A. As ondas planas foram usadas como funções bases para descrever as funções de onda. O valor da energia de corte (ENCUT) usado foi 489 eV, correspondendo a 12,5 % acima do valor máximo de energia (ENMAX), o qual é o valor recomendado dentro dos POTCAR (arquivo que contém os projetores PAW) para o átomo de oxigênio, o qual possui o maior ENMAX dentre os elementos dos sistemas de interesse. Os pontos **k** empregados para a integração da zona de Brillouin foram: ponto gamma (para moléculas e *clusters*) e uma malha de $4\times4\times1$ (para superfícies), sendo o dobro para o cálculo da densidade de estados e cargas de Bader. Todos os sistemas foram otimizados até que a força atômica atingisse 0,025 eV/Å e a energia total, 1×10^{-6} eV (para o estudo de álcoois e *clusters*) e 1×10^{-6} eV (para o estudo do etilenoglicol e superfícies).

Quanto aos sistemas estudados, como mencionado anteriormente, foram empregados dois modelos diferentes para as estruturas: os sistemas finitos para *clusters* atômicos e moléculas e o modelo *slab* dentro da aproximação de supercélula para superfícies. No primeiro modelo, os *clusters* contendo 15 átomos de MT, representados de forma geral por MT_{15} para os metais 3*d*, 4*d* e 5*d* dos grupos de 8 a 11 na tabela periódica foram obtidos previamente num estudo realizado por Chaves *et al.*[176] As configurações dos sistemas adsorvidos álcool/*cluster* foram obtidas usando o algoritmo de distância euclidiana modificado, no qual *N* milhões de configurações geradas a partir do posicionamento da molécula a uma dada distância do *cluster*, em seguida, foi realizada a redução para somente *n* configurações por meio de uma métrica euclidiana. Assim, posteriormente, essas *n* configurações foram completamente otimizadas dentro da abordagem DFT+D3. Neste caso, foram escolhidas doze configurações para cada

sistema álcool/*cluster* (ver Apêndice C).

Já no segundo estudo, a partir da superfície de Pt(100) usando um *slab* 3×3 foi realizado a dopagem substitucional na Pt(100), onde um único átomo de Pt na primeira ou segunda camada foi trocado por um átomo de MT, sendo MT = Fe, Co, Ni, Ru, Rh e Pd. Estas superfícies de platina dopada e não dopada foram colocadas dentro de uma caixa de simulação com uma região de vácuo de aproximadamente 20 Å, onde depois foi adicionada a molécula de etilenoglicol para obter as configurações de adsorção. Como são conhecidos vários isômeros para o etilenoglicol, foram usados vários isômeros em diferentes orientações da molécula para gerar quinze configurações adsorvidas EG/Pt(100) não dopada. Para as superfícies dopadas, foram usados dois modos de adsorção da molécula (via um ou ambos os átomos de oxigênio) e várias posições do MT na camada modificada para gerar vinte configurações para cada caso envolvendo um diferente MT (ver Apêndice E).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Clusters e superfícies de metais de transição possuem uma relevância na catálise, pois podem ser usados como catalisadores para a oxidação de moléculas alcoólicas em DAFC, por exemplo. A interação que se dá entre álcoois e metais de transição é muito importante para fornecer informações à etapa seguinte, a reacional. Assim, neste capítulo serão apresentadas, nas três primeiras seções, as estruturas isoladas (álcoois, *clusters* e superfícies, respectivamente) e depois, nas duas últimas, os estudos de adsorção dos álcoois sobre *clusters* e do EG sobre superfícies. Esta última foi reproduzida e adaptada com permissão de Bezerra, R. C.; Mendes, P. C. D.; Passos, R. R.; Da Silva, J. L. F. *Ab initio* Investigation of the Role of Transition–metal Dopants in the Adsorption Properties of Ethylene Glycol on Doped Pt(100) Surfaces. Physical Chemistry Chemical Physics, v.22, p.17646–17658, 2020. PCCP Owner Societies.

4.1 Moléculas em Fase Gasosa

4.1.1 Metanol

A estrutura do metanol em fase gasosa é apresentada na Figura 4, onde é observado uma conformação alternada com o diedro H−O−C−H de 61°. Esta estrutura, segundo a literatura,[177] é favorecida energeticamente devido aos efeitos relacionados à estabilização das ligações por meio de deslocalização eletrônica, os quais são chamados de efeitos de hiperconjugação. Os comprimentos de ligação estão de acordo com a literatura.[178] Pode ser visto que duas três das ligações C−H possuem quase o mesmo comprimento, enquanto que a outra é levemente mais curta. Já as ligações O−H e C−O são, respectivamente, a mais curta e mais longa, como esperado, pois dentre estes átomos, o O e o H possuem os menores raios atômicos.

Como esperado, os átomos dos vizinhos ligados ao O (H e C) doam-lhe carga, pois estes possuem uma menor eletronegatividade, resultando em uma carga parcialmente positiva sobre os átomos de H e C. Enquanto os átomos de H ligados ao átomo de C apresentam somente uma carga parcial positiva muito pequena, devido à eletronegatividade similar entre os átomos de C e H. Essa distribuição de carga mostra claramente a polarização na molécula graças ao átomo de O, visto que as cargas dos átomos de H e C são praticamente o valor da carga sobre o O.

Observa-se a diferença na carga dos átomos de hidrogênios, sendo a carga do H ligado ao O ((0,60 e)) muito maior que aqueles ligados ao C (0,01 a 0,05 e). A polarização em torno das ligações O−H e C−O sugere que estes átomos podem ter um papel importante na reatividade da molécula.

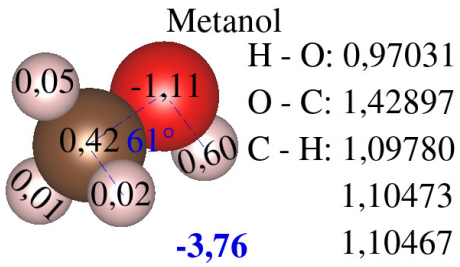


Figura 4: Conformação diédrica alternada do metanol próxima à 60°. Os números em cima dos átomos são suas cargas efetivas e os números à direita indicam os comprimentos de ligação em Å. O número em negrito abaixo da estrutura corresponde à sua energia de ligação em eV.

4.1.2 Etanol

Para o etanol em fase gasosa há duas conformações mais estáveis, que diferem energeticamente em apenas 2 meV, ou seja, as mesmas são quase degeneradas. Estas duas estruturas são apresentadas na Figura 5, onde se observa o diedro H−O−C−C com configuração *gauche*, bem próximo de 60°, enquanto na configuração *anti* o diedro é de 173°, próximo aos 180° que define esta conformação. A prevalência da conformação *gauche* sobre a *anti* é apontada como resultado da mudança da transferência de carga por conta da variação nos comprimentos de ligação nas conformações.[179] A Tabela 1 contém os comprimentos de ligação *gauche* e *anti* e, devido à conformação, a diferença entre eles é ligeiramente diferente dos valores encontrados na literatura.[179] Porém, como pode ser observado, as cargas parciais sobre os átomos são levemente mais acentuadas na configuração *gauche*, indicando uma distribuição diferente da carga.

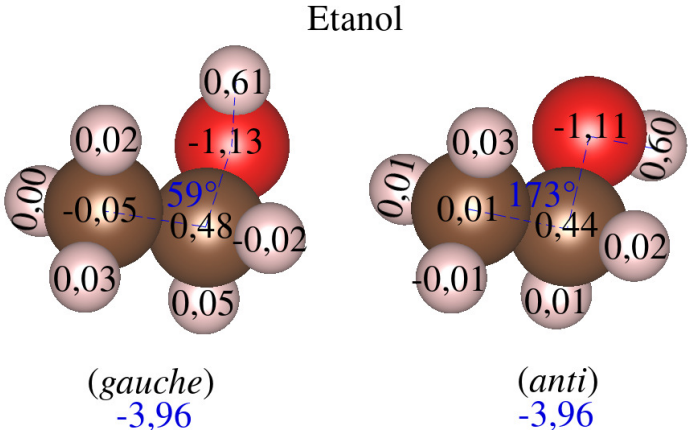


Figura 5: Conformações *gauche* (alternada) e *anti* do etanol. Os números em cima dos átomos indicam as cargas efetivas nos mesmos e o ângulo diedral que define sua estrutura. O número embaixo da estrutura se refere à sua energia de ligação em eV.

ligação	Comprimento da ligação em Å		
	gauche	*anti*	*gauche - anti*
H–O	0,971 95	0,951 23	0,020 72
O–C	1,433 51	1,445 82	−0,012 31
C–C	1,522 05	1,517 52	0,004 53
C–H	1,099 08	1,099 03	0,000 05
C–H	1,101 68	1,102 10	−0,000 42
C–H	1,100 91	1,099 81	0,001 10
C–H	1,100 41	1,099 52	0,000 89
C–H	1,107 09	1,106 77	0,000 32

Tabela 1: Comprimentos de ligação no etanol para as conformações *gauche* e *anti* e a diferença entre as mesmas.

4.1.3 Etilenoglicol (EG)

O EG apresenta vários isômeros conformacionais causados por torsões em seus diedrais OCCO, HOCC e CCOH. Porém, em função da simetria geométrica, o estudo deste álcool pode ser reduzido a apenas uma dezena de configurações, conforme indicado por Cramer.[34] Todos os 10 isômeros estão disponíveis no Apêndice B, os quais diferem em até 135 meV por causa das interações intramoleculares fracas relativas às diferentes orientações dos grupos OH (ângulos diedrais), enquanto as demais partes da molécula são quase rígidas, devido à hibridação sp^3 entre as ligações CC, CO e CH.

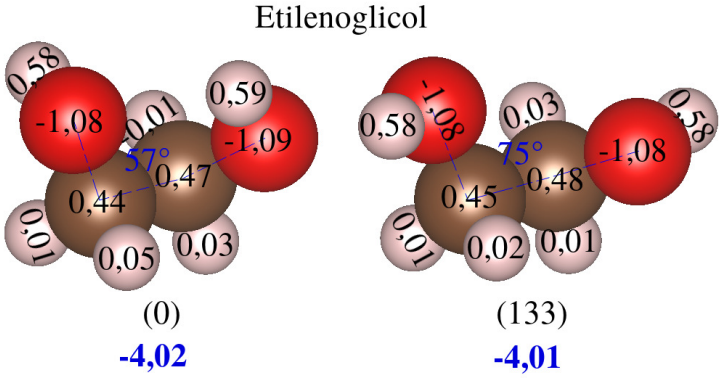


Figura 6: Carga efetiva sobre isômeros do etilenoglicol que apresentam a mais baixa (0 meV) e outro de mais alta (133 meV) energia relativa, junto com suas respectivas energias de ligação em eV.

Os comprimentos e ângulos das ligações estão em excelente concordância com a literatura,[35] com diferenças menores que 0,03 Å. Na Figura 6 encontram-se dois dos isômeros do etilenoglicol, o mais estável e outro de energia relativa mais elevada, os quais tem configurações *gauche* com diedros OCCO de 57° e 75°, respectivamente. Estes isômeros diferem energeticamente em 0 e 133 meV, além disso, as energias de ligação

são quase as mesmas ($-4{,}02$ eV e $-4{,}01$ eV), contudo, destaca-se que no mais estável há ligação de hidrogênio e no outro não há.

Para estes isômeros, foram obtidas, a partir da análise de cargas de Bader, cargas efetivas médias de $-1{,}09\,e$ e $0{,}46\,e$ para O e C, respectivamente, e de $0{,}02\,e$ e $0{,}58\,e$ para os átomos de H ligados aos átomos de C e O, respectivamente. Como esperado, os átomos de O têm a carga iônica mais negativa devido sua maior eletronegatividade, enquanto as cargas dos átomos de C e H são parcialmente positivas.

4.2 *Clusters* em Fase Gasosa

4.2.1 Configurações Atômicas

Várias configurações podem ser obtidas, para um dado número de átomos em um *cluster*, variando a disposição desses átomos, de modo que aqui somente as estruturas das configurações putativas de mínimo global (pGMC) dos *clusters* de MT_{15} calculadas por Chaves *et al.*[176] foram reoptimizadas dentro da abordagem PBE+D3, como mencionado na metodologia e estas configurações estão apresentadas na Figura 7.

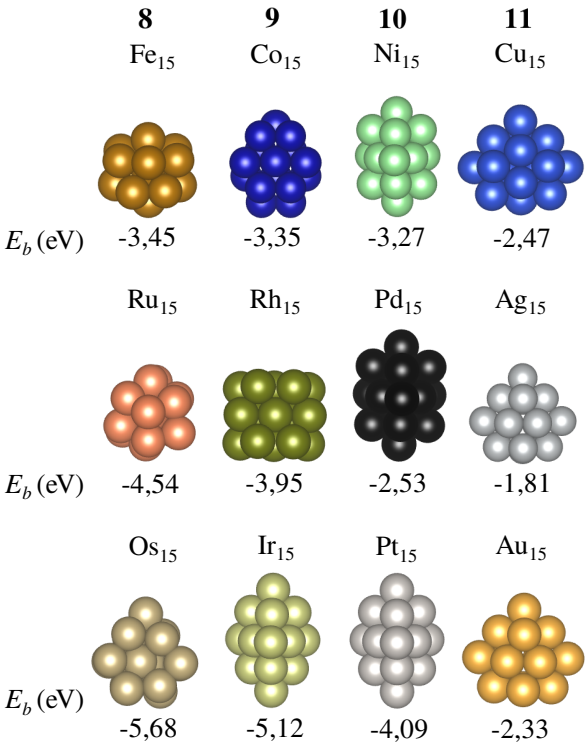


Figura 7: Configurações putativas de mínimo global para os MT_{15} calculadas via DFT-PBE+D3, junto com suas respectivas energias de ligação em eV.

As estruturas dos *clusters* quase não sofreram variações quando comparadas às estruturas iniciais, uma vez que a correção de van der Waals não afeta estes sistemas

significativamente, já que são caracterizados pela deslocalização eletrônica devido à ligação metálica. Do trabalho original sobre estes *clusters*,[176] observou-se que no grupo 8 (Fe, Ru e Os), enquanto a estrutura do *cluster* Fe_{15} é icosaédrica, os *clusters* de Ru_{15} e Os_{15} possuem estruturas cúbicas, as quais são mais abertas. No grupo 9 (Co, Rh e Ir), as estruturas também são abertas, com os clusters de Co_{15} e Rh_{15} originando-se do empilhamento hexagonal dos átomos, já a estrutura do Ir_{15} é resultante de um crescimento cúbico. As do grupo 10 foram estruturas baseadas em crescimento tetraédrico ou octaédrico. E no grupo 11, o Cu_{15} teve sua estrutura formada por duas bipirâmides pentagonais, o Ag_{15} possui sua estrutura baseada em prismas e estruturas octaédricas e Au_{15} apresentou uma estrutura 3D ao invés de estrutura planar, como é encontrado para *clusters* menores.[180–182]

Na Tabela 2 estão apresentadas as propriedades energéticas, magnéticas e geométricas dos MT_{15}, dadas em termos de energias de ligação, momento magnético, número de coordenação efetiva e distância média de ligação, que serão discutidas a seguir.

Tabela 2: *Clusters* e suas respectivas energias de ligação E_b (em eV); momento magnético total, m_{tot} (em μ_B); número de coordenação efetiva médio, ECN_{av}, (em NNN), distância média de ligação, d_{av} (em Å) e a energia do centro de banda d médio dos metais de transição (em eV).

MT_{15}	E_b (eV)	m_{tot} (μ_B)	ECN (NNN)	d_{av} (Å)	ϵ_d (eV)
Fe_{15}	−3,45	48	6,16	2,45	−1,80
Co_{15}	−3,35	29	5,67	2,34	−1,97
Ni_{15}	−3,27	12	5,95	2,37	−1,55
Cu_{15}	−2,47	1	5,89	2,46	−2,25
Ru_{15}	−4,54	8	5,39	2,50	−2,58
Rh_{15}	−3,95	15	5,68	2,57	−2,19
Pd_{15}	−2,53	8	5,94	2,68	−1,73
Ag_{15}	−1,81	1	5,44	2,81	−3,37
Os_{15}	−5,68	2	4,68	2,48	−3,03
Ir_{15}	−5,12	5	5,12	2,54	−2,67
Pt_{15}	−4,09	2	4,96	2,61	−2,40
Au_{15}	−2,33	1	5,37	2,78	−2,85

4.2.2 Energia de ligação

A análise das propriedades energéticas dos *clusters* contendo 15 átomos, MT_{15}, foram realizadas com base nas energias de ligação apresentadas na Figura 7 e na primeira coluna da Tabela 2, as quais foram calculadas a partir da energia total do *cluster* isolado, $E_{tot}^{sistema}$, e da energia total dos átomos livres de TM que forma o *cluster*, $E_{tot}^{átomo-livre}$, dada por:

$$E_b = (E_{tot}^{sistema} - NE_{tot}^{átomo-livre})/N\,, \tag{4.1}$$

onde N é o número de átomos.

Foi observado que os valores de E_b dos MT_{15} $3d$, $4d$ e $5d$, nos grupos de 8 a 11, dependem do número atômico e do preenchimento dos orbitais d antiligantes. Esta observação está em concordância com os resultados de energia de ligação de *clusters* de MT_{13} encontrados por Piotrowski *et al.*[183] De modo que, à medida que o metal se move para a direita em um período na tabela, a magnitude da energia de ligação dos *clusters* diminui devido o aumento do preenchimento dos orbitais d antiligantes, pois este aumento resulta em uma maior repulsão entre os átomos. Além disso, E_b aumenta à medida que se desce em um grupo, o que será discutido mais adiante junto com os resultados do número de coordenação efetiva, sendo observado o mesmo comportamento da magnitude da energia de coesão da fase *bulk* destes MT,[184] porém com sinais opostos e valores um pouco menor. No caso do Pd isso pode estar relacionado com o tamanho dos *clusters*. Xing *et al.*[185] indicam que a E_b de pequenos *clusters* de Pd dependem de suas cargas e que o aumento do tamanho destes *clusters* resulta em valores de E_b próximo aos do *bulk* (3,89 eV/átomo).[186] Para *clusters* de Pt, encontra-se que as energias de ligação também possuem uma dependência do tamanho, além da geometria.[187]

4.2.3 Momento Magnético

Os *clusters* de MT_{15} apresentaram momentos magnéticos cujos valores podem ser observados na segunda coluna da Tabela 2. Como esperado, os *clusters* de MT_{15} de Fe, Co e Ni seguem a mesma tendência das fases *bulk*, ou seja, possuem elevados momentos magnéticos (48 μ_B, 29 μ_B e 12 μ_B, respectivamente). Contudo, seus vizinhos do período inferior, Ru, Rh e Pd, apesar de não exibir um comportamento magnético nas suas fases *bulk*, seus *clusters* de MT_{15} passam a apresentar um dado momento magnético. Os *clusters* de MT_{15} de Cu, Ag e Au apresentaram momentos magnéticos igual a 1 μ_B, resultado dos seus estados de valência que possuem o orbital s aberto e o orbital d totalmente preenchido.

4.2.4 Parâmetros Geométricos

As propriedades geométricas dos *clusters* de MT_{15} foram investigadas usando os conceitos de número de coordenação efetiva, ECN, e da distância média de ligação, d_{av}.[188] O ECN indica o número de vizinhos mais próximos (NNN - *number of nearest neighbors*) considerando um peso, w_{ij}, que é atribuído ao átomo i todas as suas coordenações efetivas. Para uma dada espécie atômica i, o ECN_i é dado pela seguinte forma,

$$ECN_i = \sum_{\substack{j=1,\\ i\neq j}}^{N} w_{ij} = \sum_{\substack{j=1,\\ i\neq j}}^{N} exp\left[1 - \left(\frac{d_{ij}}{(d_{av}^i + d_{av}^j)/2}\right)^6\right], \tag{4.2}$$

onde N é o número de átomos, d_{ij} é a distância entre os átomos i e j, e, d^i_{av}, a distância média de ligação para uma espécie atômica obtida de forma auto-consistente usando a seguinte expressão,

$$d^i_{av} = \frac{\sum^{N}_{\substack{j=1,\\ i\neq j}} d_{ij} exp\left[1-\left(\frac{d_{ij}}{(d^i_{av}+d^j_{av})/2}\right)^6\right]}{\sum^{N}_{\substack{j=1,\\ i\neq j}} exp\left[1-\left(\frac{d_{ij}}{(d^i_{av}+d^j_{av})/2}\right)^6\right]} . \tag{4.3}$$

Devido a dependência cíclica entre o peso w_{ij} e d^i_{av}, a obtenção de ECN_i e d^i_{av} é feita de forma auto-consistente. Assim, o ECN e o d_{av} de cada sistema são, respectivamente, dados como uma média dos ECN_i e dos d^i_{av}, ou seja,

$$\mathrm{ECN} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} \mathrm{ECN}_i \, , \tag{4.4}$$

e

$$d_{av} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} d^i_{av} \, . \tag{4.5}$$

Os resultados para o ECN e d_{av} dos *clusters* MT_{15} são apresentados nas quarta e quinta colunas da Tabela 2. Em geral, foi observado que o ECN não segue uma tendência clara ao longo dos períodos e, num grupo, o ECN decresce, o que pode estar relacionado ao aumento do raio atômico e também ao tipo de estrutura destes *clusters*. Por exemplo, no caso do Fe_{15} que possui uma alta coordenação devido sua estrutura compacta (icosaédrica), enquanto o Ru_{15} e o Os_{15} apresentam estruturas mais abertas. O d_{av} aumenta num período devido o preenchimento dos orbitais d que causam um aumento na repulsão entre os átomos. Já dentro do grupo, são menores para os MT $3d$ e maiores para os MT $4d$.

Os valores de ECN e d_{av} podem ser analisados através da correlação *bond-order-length-strength* (BOLS),[189–191] a qual estabelece que uma diminuição da coordenação atômica causa uma contração na distância interatômica e essa redução no comprimento da ligação resulta no aumento das energias de ligação. Assim, como visto, ao longo de um grupo o ECN diminui, então a energia de ligação deveria aumentar, o que é observado para o grupo 8. Porém para os demais grupos, principalmente os 10 e 11, isto não ocorre, pois, como citado anteriormente, o tamanho e a estrutura podem influenciar o valor de E_b.[185,186] Sendo assim, no decorrer de um período, a relação entre o ECN e a energia de ligação não segue a correlação BOLS, o que pode ser atribuído a efeitos estruturais dos *clusters*.

4.2.5 Densidade de estados dos *clusters*

A análise da densidade de estados (DOS - density of states) é muito útil para a investigar as contribuições dos estados eletrônicos envolvidos nas ligações químicas entre

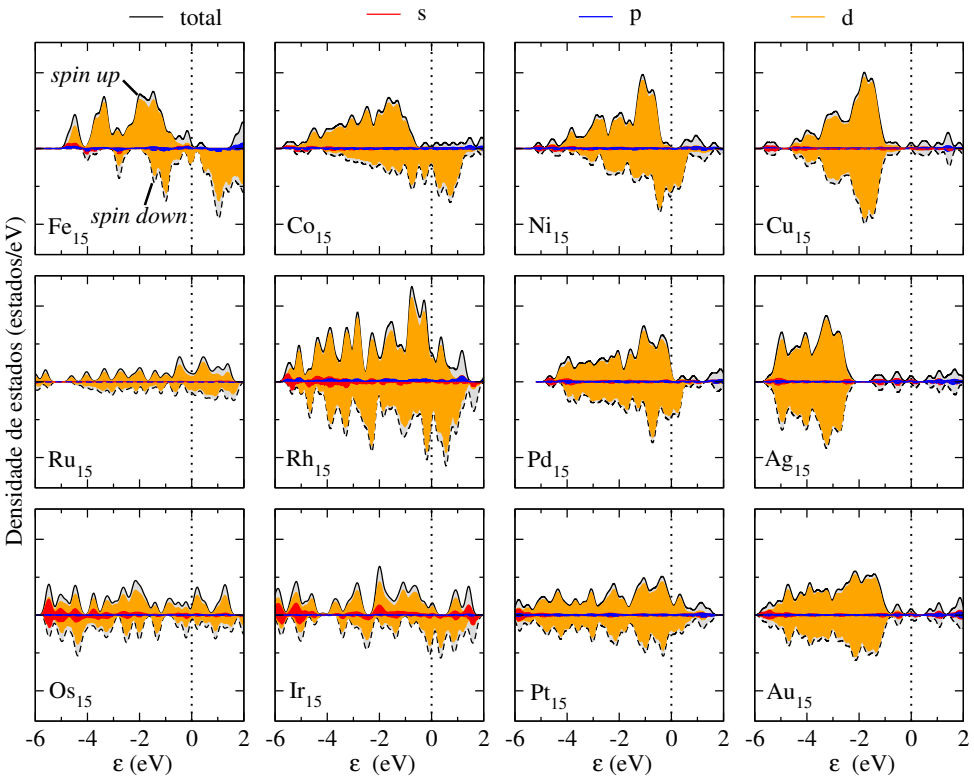


Figura 8: Densidade de estados (DOS), densidade de estados total (TDOS) e densidade de estados local (LDOS) dos MT_{15} $3d$, $4d$ e $5d$. A LDOS contém a contribuição por estados s, p e d.

os átomos e também nas interações entre moléculas e sólidos. Para obter informações acerca dos estados eletrônicos dos *clusters* de MT_{15}, foram calculadas as densidades de estado destes sistemas, as quais estão apresentadas na Figura 8 em termos da DOS total e a local (LDOS) para cada MT_{15}. A DOS total inclui as contribuições locais e intersticiais, sendo estas últimas devido ao método PAW que considera os estados eletrônicos dentro de esferas de projeção e contêm as diferenças entre a DOS total e local. A contribuição intersticial na região com energias entre -6 e 2 eV, vista na Figura 8, foi muito pequena. A LDOS, por sua vez, contém as diferentes contribuições dos estados e é decomposta nos estados s, p e d. Por se tratar de MT, é notado as contribuições majoritárias dos estados d para a densidade de estados.

Para os *clusters* de MT_{15} com elevado momento magnético, ressalta-se uma maior assimetria nas curvas com spin *up* e *down* devido a polarização de spin. Além disso, exceto os metais nobres, em todos os outros MT, os estados d ultrapassam a linha tracejada que sinaliza o HOMO, o que é relevante, uma vez que a posição do centro da banda d dos MT é usada para mensurar a interação dos mesmos com átomos ou moléculas. Observa-se também que o deslocamento dos estados eletrônicos ao longo dos períodos para mais distante do HOMO, pode ser devido ao aumento da repulsão dos elétrons com o preenchimento dos orbitais d. O centro das bandas d dos MT, no

entanto, está mais perto e mais afastado nos grupos 10 e 11, respectivamente (ver Tabela 2).

4.3 Superfícies de Pt Limpas e Dopadas com Metais de Transição

4.3.1 Propriedades de *bulk* da Pt

Para caracterizar o *bulk* da Pt fcc foram calculados o parâmetro de rede (a_0), a energia de coesão (E_{co}) e a densidade de estado. O a_o foi otimizado tanto para fornecer um valor adequado para a modelagem das superfícies quanto para auxiliar na escolha de parâmetros computacionais com valores ótimos para uma descrição acurada destes sistemas. Assim, foi obtido um parâmetro de rede igual a 3,91 Å, o qual é somente cerca de $-0{,}14\,\%$ do valor experimental.[184] O sinal negativo indica uma pequena redução quando comparado ao valor experimental, atribuída à adição da correção de vdW, ou seja, uma pequena subestimação do parâmetro de rede da Pt. Este valor também está próximo de outros valores obtidos teoricamente usando PBE+D3,[130,192] mostrando, assim, a consistência de a_0 com os valores experimentais e teóricos encontrados na literatura.

Além disso, a correção de van der Waals melhora a obtenção do a_0, o qual apresenta um valor mais distante do experimental quando calculado apenas com o PBE.[193] A energia de coesão, por sua vez, é a energia necessária para formar átomos neutros a partir do sólido, foi obtida como a diferença entre a energia total por átomo do *bulk* e a energia do átomo livre, ou seja,

$$E_c = E_{tot}^{bulk} - E_{tot}^{átomo-livre} \,. \tag{4.6}$$

O valor da energia de coesão foi de $-6{,}32$ eV,com um erro relativo ao valor experimental de apenas $8{,}26\,\%$.[184]

A densidade de estados para a Pt na fase *bulk* foi calculada e está apresentada na Figura 9, onde são mostradas as contribuições total e local, tal como apresentada para os *clusters* de MT_{15}. Como esperado, os elétrons *d* da Pt mostram uma contribuição significativa na sua densidade de estados, enquanto somente pequenas contribuições são vindas dos estados *s* e *p*. Observa-se também a extensão dos seus estados eletrônicos acima do nível de Fermi, os quais têm sido relacionados à reatividade da Pt.[194] Conforme pode ser visto, estas propriedades estão de acordo com a literatura e adequadas para o uso no estudo de superfícies.

4.3.2 Superfícies Limpas de Platina

Superfícies de Pt são comumente empregadas como catalisadores, contudo, os planos da Pt possuem diferentes estabilidades, como indicado em estudos anteriores.[195] Então, foi escolhido o plano 100 para as próximas discussões da superfície da Pt. A

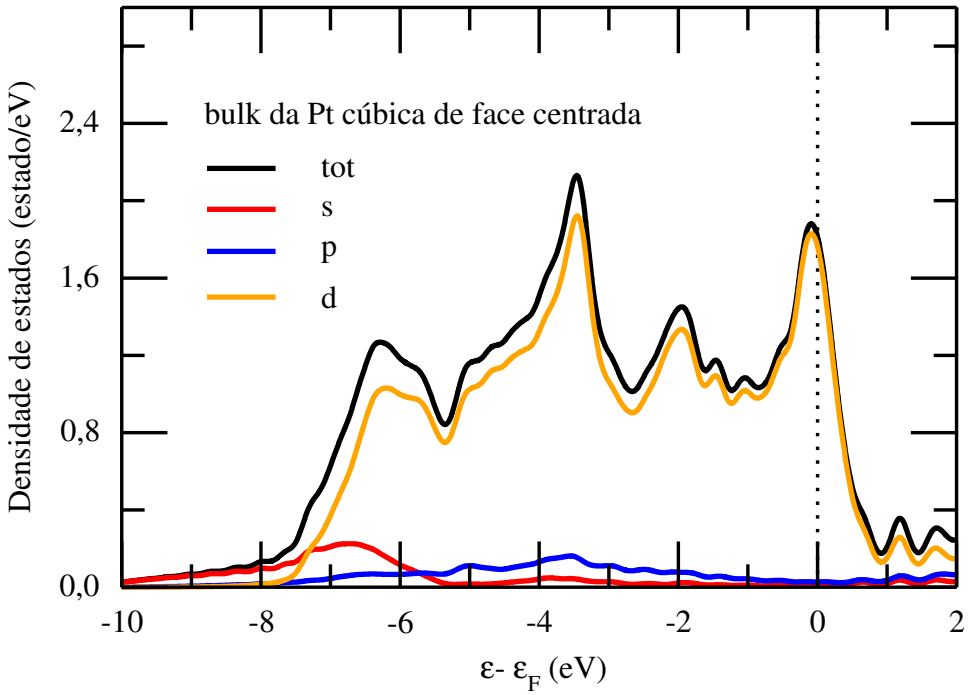


Figura 9: Densidade de estados total e local (LDOS) para Pt *bulk* na estrutura cúbica de face centrada. A densidade total (linha preta) é decomposta nos estados *s*- (linha vermelha), *p*- (linha azul) e *d*- (linha laranja). A energia de Fermi está indicada pela linha vertical pontilhada.

justificativa para essa escolha é devido a maior atividade catalítica deste plano para a eletrooxidação do EG.[73] A estabilidade das superfícies de Pt(100) foi avaliada através de suas propriedades de superfície limpa, como energia de superfície, função trabalho e relaxação entre camadas num *slab* 1×1.

A energia de superfíce, σ, é dada como a energia por átomo ou área necessária para dividir um cristal infinito em dois cristais semi-infinitos com duas superfícies equivalentes, sendo:

$$\sigma = \frac{1}{2}(E_{tot}^{slab} - N \times E_{tot}^{bulk}) \,, \tag{4.7}$$

onde E_{tot}^{slab} e E_{tot}^{bulk} são, respectivamente, a energia total do *slab* com N camadas contendo um átomo em cada uma delas e a energia total do *bulk* por átomo, a qual pode ser obtida a partir de um cálculo de *bulk* separado, ou então, a partir da expressão:

$$E_{tot}^{bulk} = E_{tot}^{slab}(N_{l+1}) - E_{tot}^{slab}(N_l) = \partial E_{tot}^{slab}(N)/\partial N \,, \tag{4.8}$$

sendo N_l suficientemente grande, tal que um *slab* com N_{l+1} camadas e outro com N_l diferem por apenas uma camada de *bulk*.

Já a função trabalho, Φ, é a energia mínima necessária para remover um elétron de uma superfície de um sólido para uma região no infinito, sendo dada como,

$$\Phi = V_{es}(\mathbf{r}_{vac}) - \epsilon_{\mathrm{F}} \,, \tag{4.9}$$

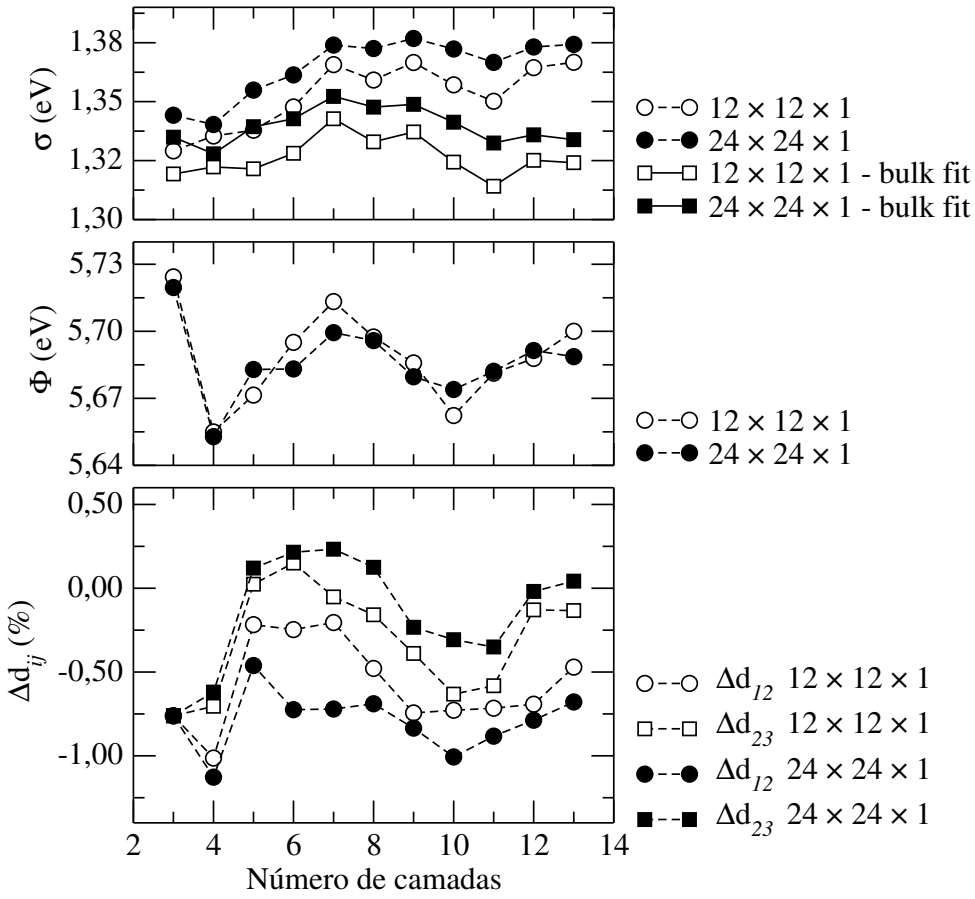


Figura 10: Energia de superfície σ, função trabalho Φ e relaxação entre as camadas Δd_{ij} como funções do número de camadas usando as malhas de pontos **k** $12 \times 12 \times 1$ (círculos e quadrados abertos) e $24 \times 24 \times 1$ (círculos e quadrados fechados) **k**-points para um *slab* de Pt(100) 1×1.

onde $V_{es}(\mathbf{r}_{vac})$ é o potencial eletrostático, que é o potencial tomado no meio da região do vácuo (considerada uma região no infinito) do *slab* e ϵ_F é a energia no nível de Fermi. A relaxação da distância entre camadas percentual, por sua vez, é dada por:

$$\Delta d_{ij}(\%) = \frac{(d_{ij} - d_0) \times 100}{d_0}, \tag{4.10}$$

com d_{ij} correspondendo à distância entre as camadas i e j no *slab* e d_0, a distância entre as camadas no *bulk*.

Estas propriedades em função do número de camadas no *slab* usando duas malhas de pontos **k** ($12 \times 12 \times 1$ e $24 \times 24 \times 1$) estão presentes na Figura 10. A energia de superfície foi obtida por um cálculo separado do *bulk*, usando uma malha de pontos **k** com o dobro da utilizada para os cálculos dos *slabs* por meio da equação 4.7, também fazendo um *fitting* linear da energia total dos *slabs* em relação ao número de camadas para obter a energia do *bulk* (eq. 4.8). Nesse caso, a vantagem é que os parâmetros computacionais utilizados são os mesmos e, assim, são mais consistentes entre si. Foi encontrado um valor de σ igual a 1,35 eV e um valor de Φ de 5,68 eV, enquanto d_{12}

apresentou um valor de −0,46 %. Tais dados estão de acordo com resultados prévios, os quais mostram desvios teóricos de 1,68 %[196] para σ e 1,03 %[195] (2,36 %(experimental))[197] para Φ. E d_{12} exibiu uma pequena contração, a qual é consistente com o valor reportado por cálculos anteriores, −2,37 %,[198] embora, a partir de resultados experimentais, tenha sido reportado uma pequena expansão de 0,2 %.[199]

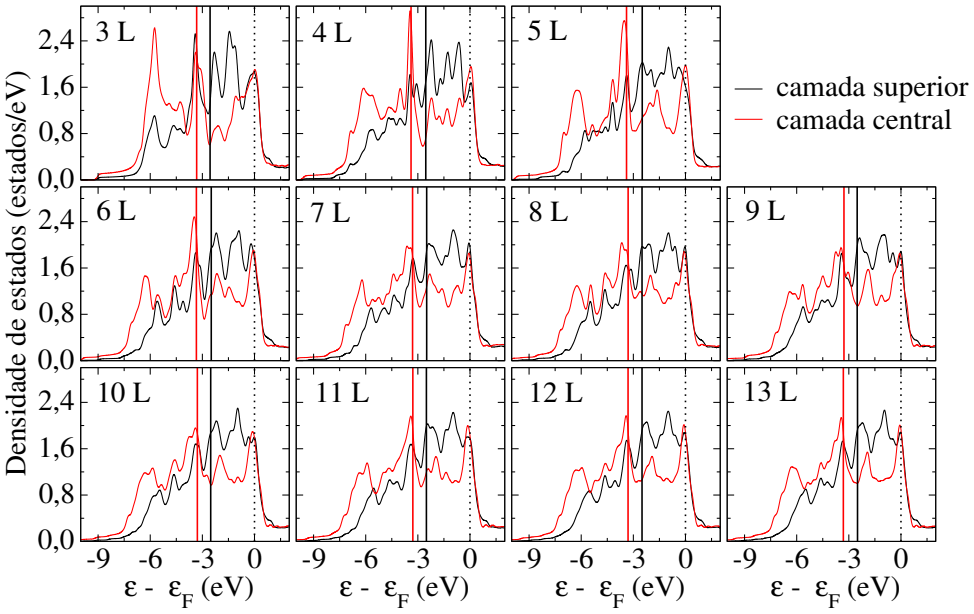


Figura 11: Densidade de estados das camadas de cima (preta) e centro (vermelha) de um *slab* 1 × 1 de Pt(100) com N camadas (sendo N = 3 a 13). As linhas sólidas na vertical indicam o centro de banda *d* para as respectivas camadas superior e central do *slab* e a tracejada indica a energia no nível de Fermi.

Outra forma usada para investigar a estabilidade da superfície foi através da relação entre a DOS e o número de camadas, tal como apresentado na Figura 11. Observa-se que com o aumento da espessura do *slab* (i.e. aumento do número de camadas) de Pt(100) ocorrem apenas pequenas variações nas curvas de DOS, onde a posição do centro de bandas *d* das camadas superior e central do *slab* de Pt(100) parece quase inalterada.

A pequena variação no centro de banda *d* para sistemas metálicos ocorre porque os elétrons em tais sistemas encontram-se deslocalizados ao longo de suas estruturas, pois os metais apresentam boas propriedades de *screening*, de forma que é possível obter superfícies estáveis com um número relativamente baixo de camadas atômicas. A maior proximidade do centro de bandas *d* na superfície (camada superior) do nível de Fermi (linha pontilhada na Fig. 11) do que do centro de bandas *d* no *bulk* (considerada a camada no centro do *slab*) é devido à baixa coordenação dos átomos na superfície. Com menor coordenação na superfície, a largura na banda *d* é reduzida, porém o número de elétrons permanece o mesmo e isso causa um estreitamento na banda *d* e leva a um deslocamento do centro da banda *d* em direção ao nível de Fermi. O deslocamento do

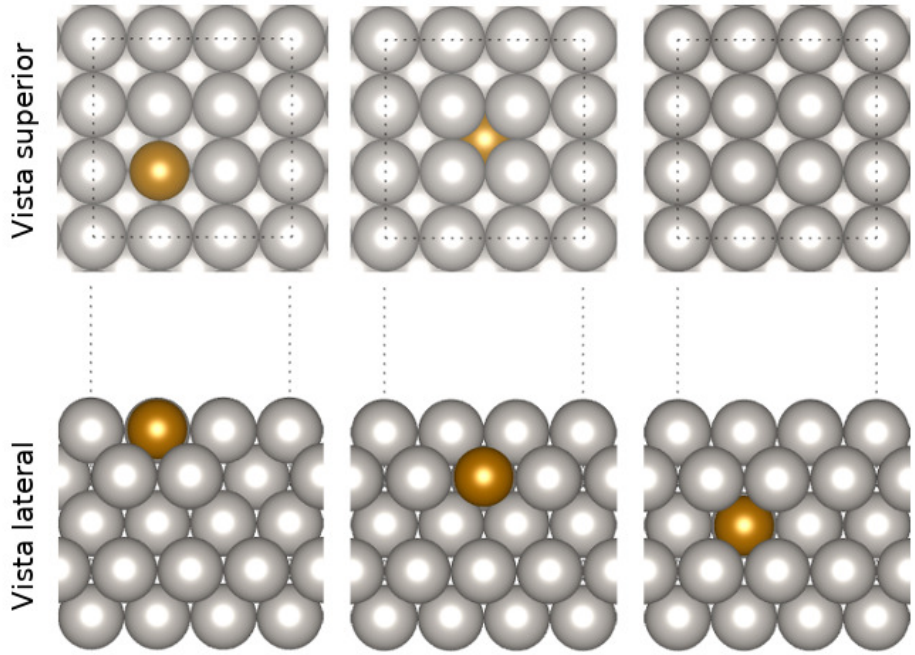


Figura 12: As três configurações do substrato resultante da dopagem substitucional com Fe na primeira, segunda e terceira camada de um *slab* 3×3 de Pt(100) contendo 5 camadas.

centro da banda *d* em direção ao nível de Fermi é ainda relacionado à reatividade da superfície dos metais.

4.3.3 Modificação das Propriedades de Superfícies via Dopagem por Metais de Transição

Esta subseção retrata as propriedades das superfícies abertas de Pt fcc com face 100 dopadas com um único átomo de MT (i.e. Fe, Co, Ni, Ru, Rh ou Pd) destacando as mudanças que ocorrem com a dopagem a fim de fornecer *insights* sobre o efeito de uma dopagem substitucional na superfície de Pt(100). Na Figura 12 é mostrado o caso da dopagem com Fe nas três primeiras camadas de um substrato de Pt(100), tal como ocorreu para os demais dopantes. Os substratos foram classificados como: $Pt_8MT_1/Pt_9/Pt_9/Pt(100)$, $Pt_9/Pt_8MT_1/Pt_9/Pt(100)$ e $Pt_9/Pt_9/Pt_8MT_1/Pt(100)$ indicando a camada onde a modificação ocorreu, ou seja, na primeira, na segunda e na terceira, respectivamente.

A Tabela 3 reúne os resultados mais importantes desta dopagem na primeira ($Pt_8MT_1/Pt_9/Pt(100)$) e na segunda camada ($Pt_9/Pt_8MT_1/Pt(100)$). De acordo com a energia relativa (coluna 1) todos os MT dopantes, exceto o Pd, têm uma preferência energética por sítios na segunda camada (subsuperfície). Esta preferência está alinhada à tendência encontrada com base na energia de segregação para os MT selecionados na superfície de Pt(100). Observou-se ainda que as estruturas contendo o MT dopante na

Tabela 3: Energias relativas em relação à configuração $Pt_8MT_1/Pt_9/Pt(100)$, ΔE_{tot} (em eV), momento magnético total e local para o dopante MT, m_{tot}^{MT} e m_{loc}^{MT} (em μ_B), variação na função trabalho devido à presença do dopante MT, $\Delta\Phi_s$ (em eV), média entre os centros de banda dos estados *d* com spin *up* e *down*, ϵ_d^i (em eV), onde $i = 1$ (superfície) e $i = 2$ (camada sob a superfície), e o número de coordenação efetiva do dopante MT, ECN^{MT}.

Substrato	ΔE_{tot} (eV)	m_{tot}^{MT} (μ_B)	m_{loc}^{MT} (μ_B)	$\Delta\Phi_s$ (eV)	ϵ_d^1 (eV)	ϵ_d^2 (eV)	ECN^{MT} (NNN)
$Pt_9/Pt_8Fe_1/Pt(100)$	−0,63	4,44	3,26	−0,15	−2,54	−3,32	12,34
$Pt_8Fe_1/Pt_9/Pt(100)$	0,00	3,39	3,31	−0,04	−2,51	−3,30	7,93
$Pt_9/Pt_8Co_1/Pt(100)$	−0,61	2,96	2,09	−0,07	−2,53	−3,25	12,37
$Pt_8Co_1/Pt_9/Pt(100)$	0,00	2,10	2,09	−0,03	−2,44	−3,32	8,25
$Pt_9/Pt_8Ni_1/Pt(100)$	−0,48	0,83	0,75	−0,04	−2,51	−3,15	12,37
$Pt_8Ni_1/Pt_9/Pt(100)$	0,00	0,13	0,40	0,03	−2,34	−3,32	8,44
$Pt_9/Pt_8Ru_1/Pt(100)$	−0,69	1,82	0,49	−0,06	−2,56	−3,32	12,25
$Pt_8Ru_1/Pt_9/Pt(100)$	0.00	2,17	1,54	0,01	−2,51	−3,35	8,45
$Pt_9/Pt_8Rh_1/Pt(100)$	−0,40	0,43	0,02	0,00	−2,52	−3,28	12,16
$Pt_8Rh_1/Pt_9/Pt(100)$	0,00	1,12	0,32	0,06	−2,45	−3,33	8,23
$Pt_9/Pt_8Pd_1/Pt(100)$	0,10	0,00	0,00	0,04	−2,47	−3,24	12,07
$Pt_8Pd_1/Pt_9/Pt(100)$	0,00	0,18	0,00	−0,03	−2,46	−3,30	7,72

segunda e na terceira camada são quase degeneradas, com as diferenças energéticas menores que 100 eV. (Ver apêndice D)

Os momentos magnéticos nos substratos MT dopantes são atribuídos aos átomos dopantes (colunas 2 e 3). Como esperado a partir de resultados prévios[200] e de cálculos de *bulk*, foram obtidos momentos magnéticos elevados para o Fe, Co e Ni dopados na Pt(100), em particular para as configurações com estes MT na segunda camada, nas quais o momento magnético decresce do Fe ao Ni, tal como a tendência observada nas fases *bulk*. Em contraste aos cálculos de *bulk*, foram observados momentos magnéticos para Ru e Rh, enquanto o Pd, apresentou momento magnético próximo a zero.

A variação da função trabalho devido à substituição de um átomo de Pt por átomo de MT dopante no substrato de Pt(100) (coluna 4) não foi significativa, pois essa substituição na rede da Pt não induziu fortes mudanças na corrugação da densidade eletrônica das camadas mais superficiais. As mudanças deveriam ser mais expressivas se os átomos de MT estivessem posicionados sobre a superfície da Pt(100) (os quais são chamados de *adatoms*), devido ao aumento da corrugação da densidade eletrônica.[201,202] O valor médio entre os centros das bandas *up* e *down* (colunas 5 e 6) devido os MT dopantes também variaram apenas levemente, quando comparados aos centros de banda *d* médios no substrato de Pt(100), os quais são 2,50 eV e 3,31 eV, nessa ordem, para as camadas na superfície (ϵ_d^1) e subsuperfície (ϵ_d^2). Porém, particularmente, os valores de ϵ_d^1 e ϵ_d^2 foram diferentes por causa da diferença no número de elétrons

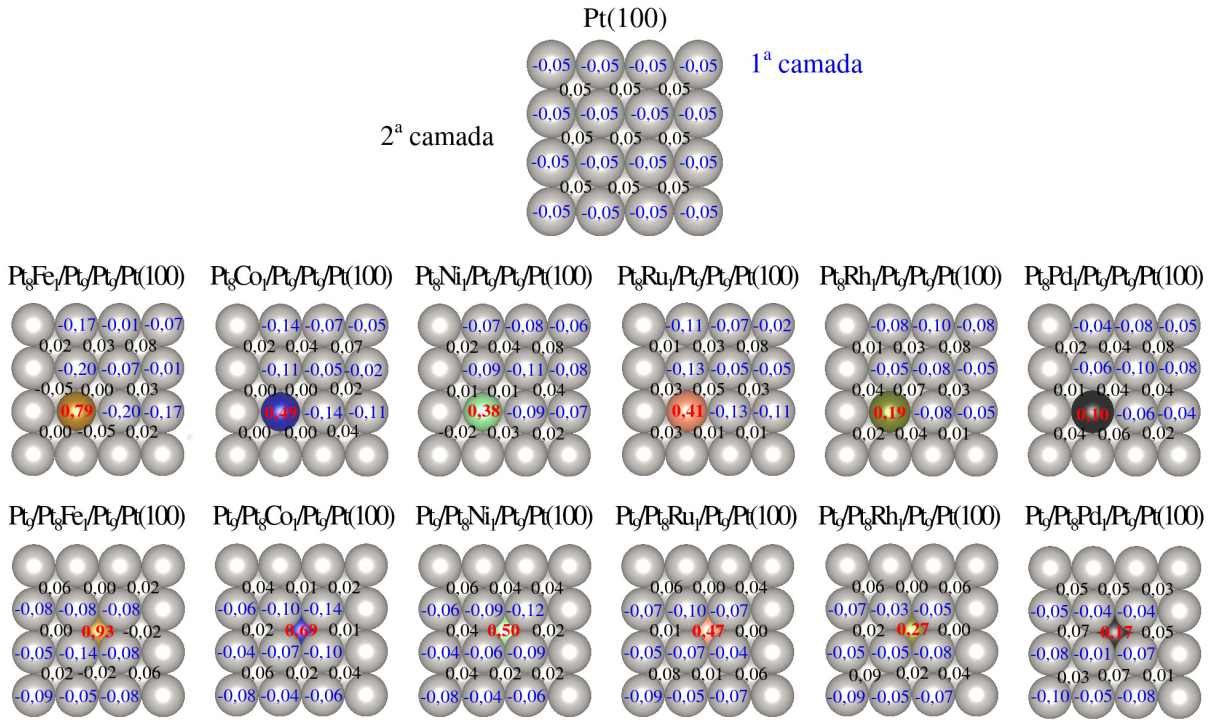


Figura 13: Cargas efetivas, segundo a análise de Bader, dos átomos de metais de transição localizados na primeira e segunda camadas do substrato de Pt(100) dopado e não dopado.

ocupando os estados d e da posição relativa dos seus estados eletrônicos comparados aos da Pt(100).

Os valores do número de coordenação efetiva para cada MT dopante, ECN^{MT} (coluna 7), calculados a partir da equação 4.2 para as duas primeiras camadas superiores, refletem a diferença na coordenação dos átomos. Por exemplo, o ECN dos átomos na primeira camada (superfície), onde há uma redução da coordenação atômica, é cerca de 8 NNN, enquanto na segunda camada (subsuperfície) é aproximamente 12 NNN, tal como ocorre para a Pt(100) mostrado no Apêndice D. Além disso, o ECN para a terceira camada, tanto para a Pt(100) não dopada quanto para a dopada, também são apresentados neste Apêndice, além dos valores de d_{av} dos átomos para cada uma das três camadas superiores nos sistemas dopados e não dopado.

No caso da distância média de ligação dos MT dopantes, d_{av}^{MT}, houve uma pequena variação, sendo levemente menor que o d_{av} da Pt(100) não dopada, exceto para o átomo de Pd ocupando um sítio na superfície da Pt(100). As pequenas variações nos valores de ECN e d_{av} nos substratos dopados ocorrem por um súbito rearranjo lateral dos átomos de Pt e dos átomos dopantes, s qual ajuda a minimizar a energia de tensão em razão dos diferentes raios atômicos da Pt e das espécies de MT dopantes.

Para avaliar a distribuição de cargas na superfície da Pt(100) e verificar como

esse arranjo de carga é afetado pela substituição de um MT 3*d* ou 4*d* nas duas primeiras camadas deste substrato, foi realizado a análise das cargas de Bader, sendo obtida a carga efetiva sobre cada átomo. A Figura 13 mostra as cargas efetivas nas duas primeiras camadas dos substratos Pt(100), $Pt_8MT_1/Pt_9/Pt_9/Pt(100)$ e $Pt_9/Pt_8MT_1/Pt_9/Pt(100)$. Como pode ser observado, com relação à Pt(100), as cargas efetivas sobre os átomos na primeira camada são todas negativas, enquanto, na segunda camada são todas positivas. Isso ocorre porque ao dar um corte num sólido para formar uma nova superfície, as cargas tendem a ser orientadas em direção ao vácuo. Assim, as cargas negativas na superfície levam ao arranjo positivo das cargas na camada logo abaixo.

O efeito da dopagem com os MT Fe, Co, Ni, Ru, Rh e Pd causa uma redistribuição das cargas nestas camadas, visto que todos os MT apresentam uma carga positiva. A carga sobre os átomos de MT diminuem com o aumento do raio atômico (da esquerda para a direita na tabela periódica). Além disso nos substratos $Pt_8MT/Pt_9/Pt_9/Pt(100)$, os MT estão menos coordenados que nos substratos $Pt_9/Pt_8MT/Pt_9/Pt(100)$, o que reflete nas diferenças de cargas do MT com relação a sua posição no substrato (i.e., na superfície, devido a menor coordenação do MT, a sua carga efetiva é menor do que quando o MT ocupa um sítio na segunda camada). Logo, a substituição de um átomo de Pt por um MT 3*d* ou 4*d*, cria sítios catiônicos que polarizam as superfícies, de forma que, na superfície dos substratos $Pt_8MT_1/Pt_9/Pt_9/Pt(100)$ há uma redução da carga efetiva, enquanto que o oposto ocorre na superfície dos substratos $Pt_9/Pt_8MT_1/Pt_9/Pt(100)$, onde os MT doam carga para a superfície. Essa mudança na carga é interessante, pois, na superfície, adsorbatos com sítios aniônicos se ligam mais fortemente a catiônicos e adsorbatos com sítios catiônicos vão preferir sítios aniônicos.

4.4 Adsorção de metanol, etanol e etilenoglicol sobre *clusters* de metais de transição de 15 átomos

4.4.1 Desafios no Estudo da Adsorção de Moléculas sobre *Clusters*

A interação entre molécula e *clusters* tem uma grande relevância em diversas áreas, como interfaces sólida - líquida, que está presente em dispositivos eletroquímicos para a geração de energia.[203] A adsorção de moléculas sobre metais pode envolver fisissorção ou quimissorção. Como os *clusters* metálicos são sistemas dominados por ligações metálicas, as quais são caracterizadas pela deslocalização dos elétrons, e as moléculas, sistemas fortemente ligados por ligações covalentes, as interações de van der Waals podem desempenhar um importante papel na adsorção destas moléculas sobre *clusters*.[204,205]

Experimentalmente, existem vários parâmetros que podem ser estudados na interface metal-molécula. No caso das DAFC, por exemplo, há o efeito da temperatura,[206] da acidez ou basicidade do meio,[207] a ação de potenciais elétricos,[208] e a concentração do

álcool,[209] logo o estudo da adsorção é complexo por apresentar diferentes variáveis. Do ponto de vista teórico, o estudo da interface metal-molécula, assim como a questão da adsorção e decomposição de moléculas sobre *clusters*, podem sofrer limitações quanto ao custo computacional e uma avaliação de todas as variáveis juntas (temperatura, concentração, potenciais, etc) é um desafio. Contudo, cálculos realizados dentro da abordagem da teoria do funcional da densidade para sistemas com algumas dezenas de átomos, permitem a obtenção de mais *insights* sobre a interação entre moléculas e *clusters*, como sítios preferenciais, energias de adsorção, etc.

4.4.2 Configurações representativas dos álcoois/MT_{15}

Os álcoois metanol, etanol e etilenoglicol apresentados na seção 4.1 e os *clusters* de 15 átomos de metais de transição 3*d*, 4*d* e 5*d* dos grupos 8 a 11 na seção 4.2 serão aqui reunidos num estudo referente às propriedades de adsorção destas moléculas sobre os *clusters* dentro do nível de teroria DFT-PBE+D3. As Figuras 14,15 e 16 mostram os conjuntos contendo quatro configurações representativas para cada sistema álcool/*cluster*, as quais foram escolhidas por meio de uma técnica de clusterização que separa configurações similares em grupos. O conjunto completo de configurações para cada sistema álcool/*cluster* está disponível no Apêndice C.1, enquanto mais detalhes sobre a técnica é apresentado no Apêndice C.2. As configurações representativas diferem, por exemplo, na orientação da molécula sobre o átomo de MT, na forma como a molécula de álcool interage com o *cluster* e na energia desses sistemas, como será discutido na seção seguinte.

4.4.3 Sítios preferenciais de adsorção

Preferencialmente, a adsorção ocorre através da ligação O−MT tal como reportado na literatura para superfícies planas,[130,167,210,211] onde a molécula interage por meio dos pares isolados do átomo de oxigênio com um sítio quase ou *top* (um sítio ocupado por um átomo), além das interações que ocorrem entre o hidrogênio e o MT, as quais são mais frequentes quando a cadeia carbônica é maior, pois aumenta o contato com os átomos metálicos e possivelmente há uma importante contribuição das interações dispersivas. A interação majoritariamente pela ligação H−MT também ocorre para alguns casos. Embora prevaleça a ligação O−MT na adsorção destes álcoois sobre os *clusters*, algumas diferenças podem ser notadas, as quais podem ser atribuídas às particularidades dos *clusters*.

Para o metanol, por exemplo, nas configurações de mais baixa energia dos conjuntos representativos, a molécula está ligada ao MT por meio do grupo OH, enquanto os demais átomos ficam apontados para longe dos átomos MT, como é o caso dos *clusters* Fe_{15}, Co_{15}, Ru_{15}, Rh_{15} e Ag_{15}. Já para Ni_{15}, Pd_{15}, Os_{15}, Ir_{15}, Pt_{15} e Au_{15} o átomo de hidrogênio do grupo OH ligado ao MT está posicionado próximo a um sítio *bridge*

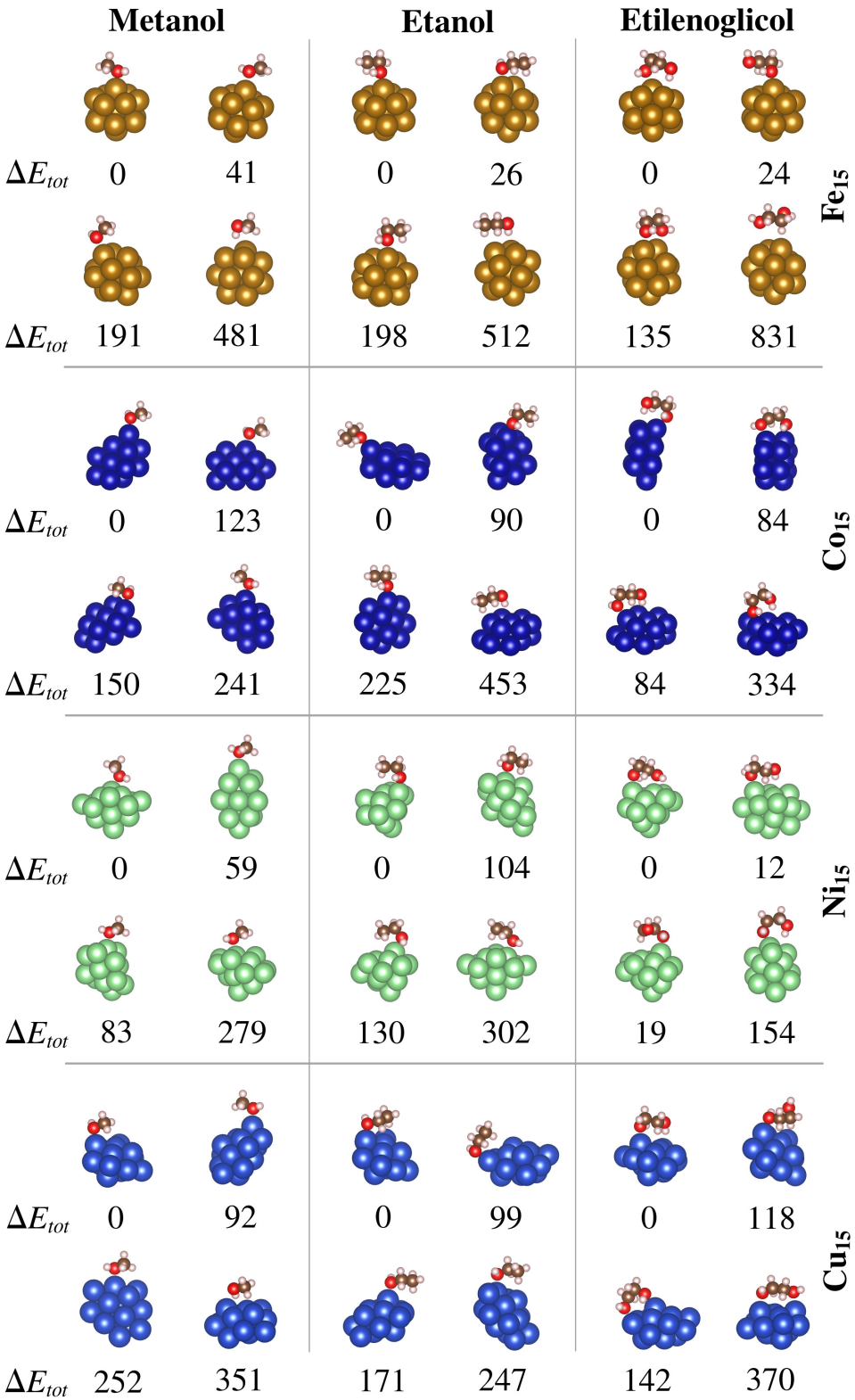


Figura 14: Configurações representativas da adsorção de metanol, etanol e etilenoglicol sobre *clusters* contendo 15 átomos dos metais de transição 3*d* (Fe, Co, Ni e Cu), junto com suas respectivas energias relativas (meV) referentes à configuração de mais baixa energia de cada sistema.

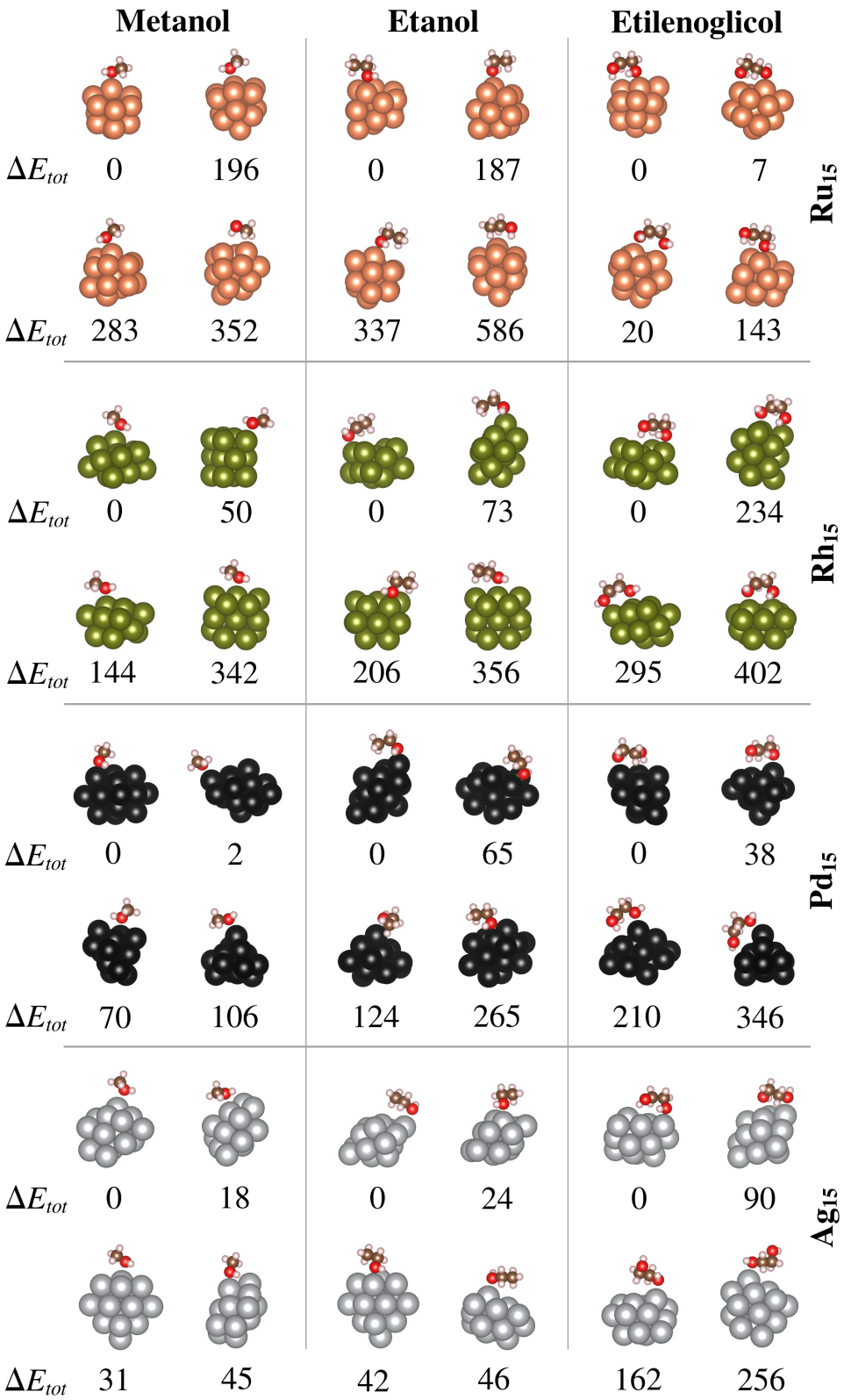


Figura 15: Configurações representativas da adsorção de metanol, etanol e etilenoglicol sobre *clusters* contendo 15 átomos dos metais de transição 4*d* (Ru, Rh, Pd e Ag), junto com suas respectivas energias relativas (meV) referentes à configuração de mais baixa energia de cada sistema.

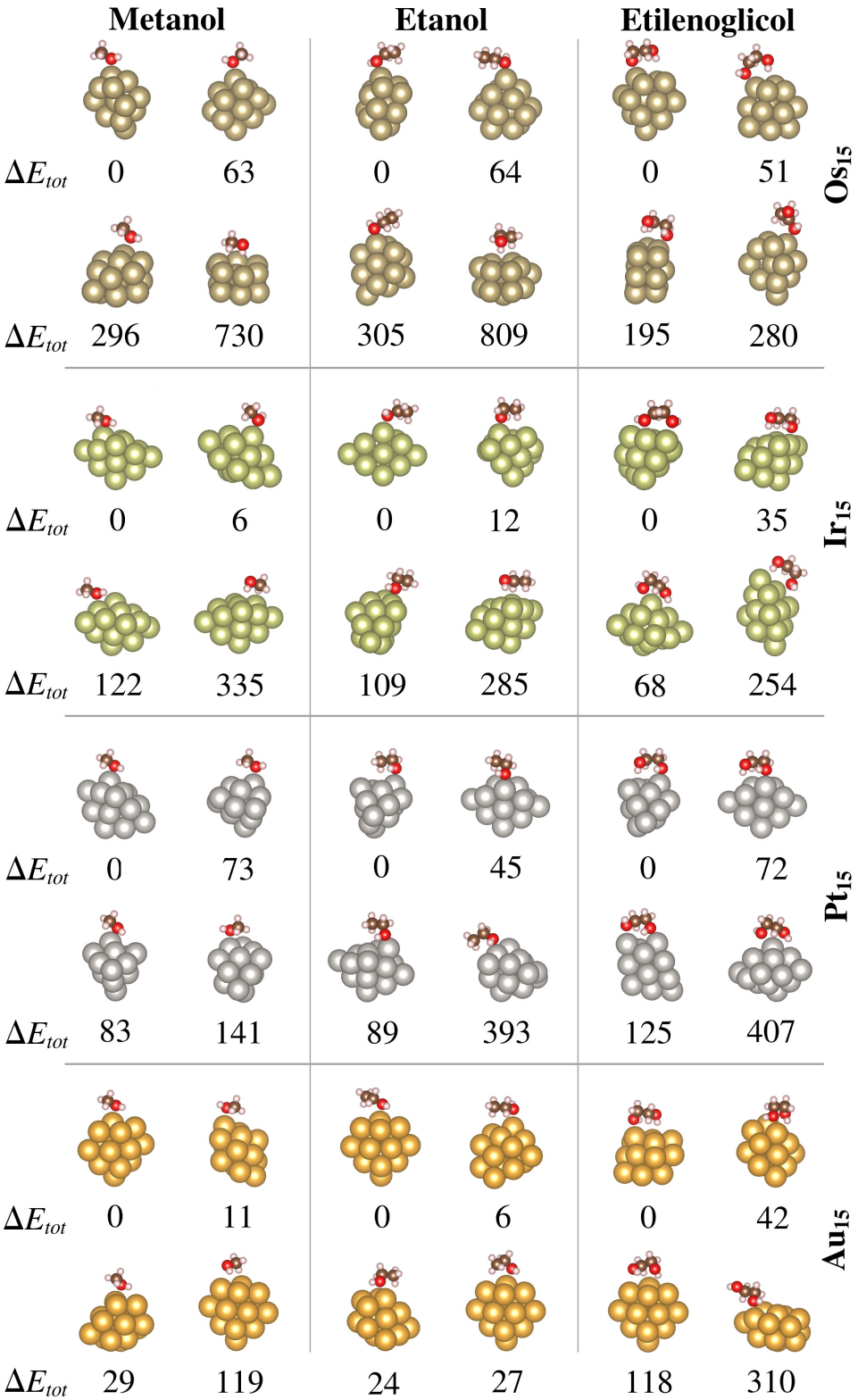


Figura 16: Configurações representativas da adsorção de metanol, etanol e etilenoglicol sobre *clusters* contendo 15 átomos dos metais de transição 5*d* (Os, Ir, Pt e Au), junto com suas respectivas energias relativas (meV) referentes à configuração de mais baixa energia de cada sistema.

(sítio entre dois átomos) ou *hollow* (sítio no interstício entre três átomos) no *cluster*. No caso do Cu_{15}, além do átomo de oxigênio ligado ao MT, há dois átomos de hidrogênio do grupo CH_3 posicionados em direção a dois sítios *top*, com distâncias iguais a 3,05 e 3,30 Å.

Em configurações menos estáveis, com a interação ocorrendo principalmente pela ligação H−MT, foi observada para o caso do Fe_{15} que o átomo de hidrogênio do grupo OH é adsorvido em sítio *hollow* com distâncias das ligações H−Fe iguais a 2,68, 2,79 e 2,79 Å. Para o Cu_{15}, notou-se que o metanol é adsorvido sobre um sítio *top* através de um átomo de hidrogênio do grupo CH_3, com o hidrogênio do OH apontado em direção a um sítio *hollow* com distâncias H−Cu equivalentes a 2,61, 2,70 e 2,72 Å. Sobre o Ru, o átomo de carbono e o hidrogênio do OH estão ligados a sítios *top*.

Com o Os_{15}, via sítios *top*, o metanol interage através de dois átomos de hidrogênio do CH_3 e também com o hidrogênio do OH. No caso do Ir_{15}, a adsorção do metanol é dada pela interação entre dois sítios *top* de Ir e dois átomos de hidrogênio, um do CH_3 e outro do OH. E sobre o Au_{15} a interação ocorre entre o hidrogênio do OH e um sítio *bridge*, com distâncias H−Au iguais a 2,88 e 2,98 Å e por meio de um sítio *top* com um hidrogênio do CH_3 .

Para o etanol, a adsorção sobre os *clusters*, nas configurações mais estáveis, ocorre praticamente somente pelo átomo de oxigênio com o restante da molécula inclinado para longe dos *clusters* no casos do Fe_{15}, Co_{15}, Rh_{15}, Pd_{15} e Ag_{15} . No caso dos *clusters* Ni_{15}, Cu_{15} e Ru_{15}, o etanol interage com sítio *top* de MT por meio de átomo de oxigênio, além da interação H−MT pelo átomo de hidrogênio do CH_3. Além da ligação O−MT, a molécula interage por meio de hidrogênios dos grupos CH_2 e CH_3, no caso dos *clusters* Os_{15}, Ir_{15} e Au_{15}, com a distância H−MT perto de 3,00 Å. E para Pt_{15}, além da interação do oxigênio com um sítio *top* de Pt, ocorre a interação de um hidrogênio do CH_3 com sítio *hollow*, cujas distâncias H−Pt correspondem a 3,04, 3,05 e 3,29 Å. Configurações mais energéticas, com o etanol se adsorvendo principalmente pelo átomo de hidrogênio, foram também observadas dentro das configurações representativas para os *clusters* Fe_{15}, Co_{15}, Ru_{15}, Os_{15} e Ir_{15}.

Em relação ao etilenoglicol, para as configurações de mais baixa energia, este álcool se liga através de um dos seus átomos de oxigênio com um sítio *top* de Fe e mais um hidrogênio do outro OH em um sítio *hollow*, com distâncias H−Fe iguais a 2,61, 2,62 e 2,68 Å, tal como no Co_{15}, onde o hidrogênio do outro OH interage com um sítio *hollow*, cujas distâncias H−Co são 2,69, 2,80 e 2,89 Å. Nesse caso, tem ainda um hidrogênio de um CH_2 (aquele ligado ao oxigênio que fornece o hidrogênio para a interação por sítio *hollow*) interagindo com um sítio *bridge* com distâncias H−Co de 2,83 e 3,04 Å, similar à configuração sobre o Au_{15}, onde o sítio *hollow* têm distâncias H−Au de 2,66, 2,98 e 3,14 Å e o sítio *bridge* de 2,95 e 3,01 Å.

Para o *cluster* Cu_{15}, assim como para o Rh_{15} e para o Ag_{15}, um átomo de oxigênio e dois de hidrogênio (um do CH_2 ligado ao OH mais afastado e outro deste OH) interagem com sítios *top* de Cu. No caso do Ru_{15} e do Pd_{15}, um átomo de oxigênio e um de hidrogênio do CH_2 ligado ao outro grupo OH interagem com sítios *top* de Ru, enquanto há um hidrogênio (do grupo OH mais distante) em um sítio *bridge*, com distâncias H−Ru iguais a 2,87 e 3,12 Å e distâncias H−Pd iguais a 2,51 e 2,67 Å. Para Os_{15} e Pt_{15}, o etilenoglicol também se liga aos sítios *top* por um dos seus dois átomos de oxigênio e por um hidrogênio do outro OH a um sítio *top* do MT.

Apenas para o Ni_{15} e o Ir_{15} a configuração mais estável contém a molécula de EG interagindo via seus dois átomos de oxigênio com sítios *top* do MT e mais a interação via hidrogênio ligados aos átomos de carbono ou oxigênio. A interação preferencialmente por átomos de hidrogênio também foi observada para configurações de energia mais elevada, por exemplo no Fe_{15}. Em geral, a adsorção do EG sobre todos os *clusters* pode ocorrer por um ou por ambos os átomos de oxigênio, sendo a maior diferença energética para esses dois modos de interação obtida para o sistema EG/Pd_{15} de 346 meV. Além disso, o aumento do tamanho da cadeia carbônica e no número de grupos OH resulta numa interação com mais sítios disponíveis no *cluster*.

4.4.4 Propriedades Geométricas

Diferentes propriedades foram analisadas para uma melhor compreensão da adsorção do metanol, etanol e etilenoglicol sobre os *clusters* MT_{15}. Na Figura 17 são apresentadas propriedades geométricas, energéticas e eletrônicas para as configurações representativas de todos os sistemas álcool/MT_{15} e nas Tabelas 4 e 5 são apresentadas estas propriedades apenas para as configurações mais estáveis de cada sistema. As propriedades geométricas dos sistemas álcool/MT_{15} aqui são dadas como sendo as menores distâncias d_{X_i-MT} (em Å), onde X corresponde aos átomos de C, O e H. O índice i pode assumir valor igual a 1 ou 2 e é usado para identificar os dois diferentes átomos de C e de O quando presentes na molécula, sendo 1 tomado como referência para o átomo de oxigênio mais próximo ao MT. Assim C1 é o átomo de carbono ligado ao O1 e C2 é aquele ligado ao O2. É apresentado ainda a variação no número de coordenação efetiva do MT_{15}, ΔECN e a variação no comprimento de ligação ponderado médio, Δd_{av}, ambas variações(ΔECN e Δd_{av}) foram dadas em %.

A partir das distâncias d_{X_i-MT}, foi observado que o átomo de carbono está afastado do MT por cerca de 3,00 a 4,00 Å (região onde a maioria dos pontos estão concentrados no gráfico (A) na Figura 17). Enquanto o átomo de oxigênio que se liga ao MT fica localizado cerca de 2,00 a 2,50 Å do MT, o outro átomo de oxigênio, que não se liga ao MT, geralmente o O2 do EG ou o O1 do metanol e do etanol, nas configurações em que estas moléculas não interagem, principalmente pelo átomo de oxigênio, está

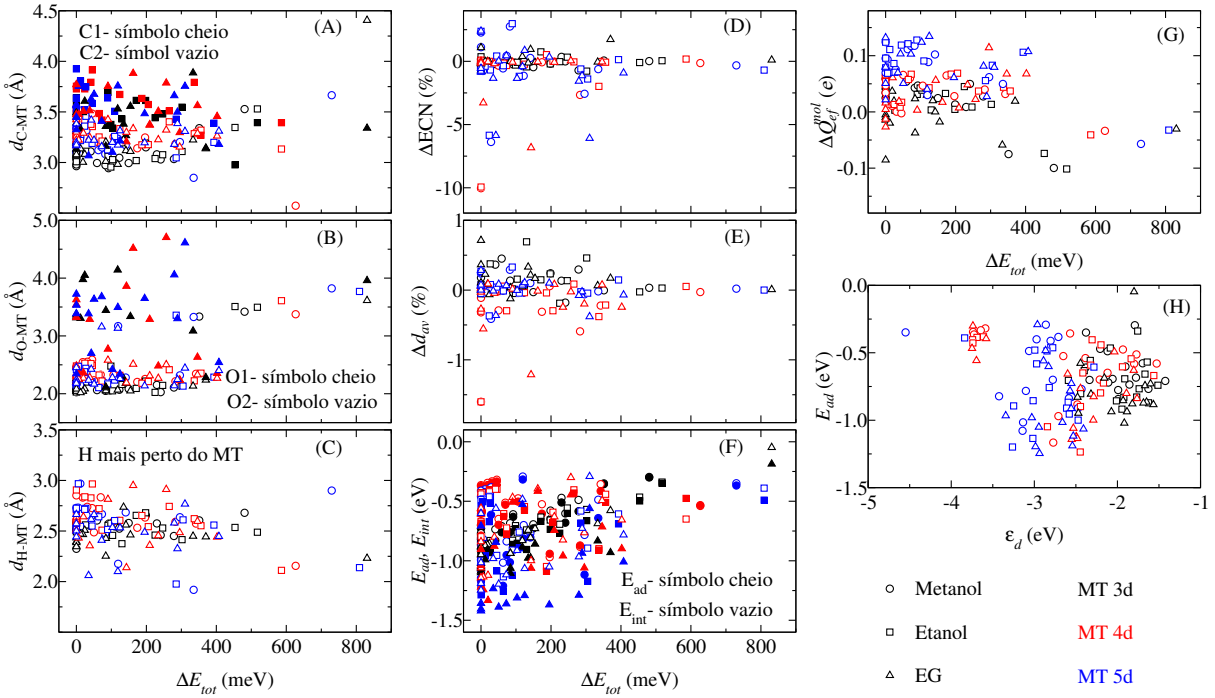


Figura 17: Propriedades dos sistemas álcool/*cluster*: as menores distâncias, em Å, entre um átomo de MT e os átomos de C, O e H, respectivamente, i.e. $d_{\mathrm{Ci-MT}}$ (A), $d_{\mathrm{Oi-MT}}$ (B) e $d_{\mathrm{H-MT}}$ (C); a variação no número de coordenação efetiva (ΔECN), em %, a variação no valor médio do comprimento de ligação ponderada (Δd_{av}), em % nos *clusters*; a energia de adsorção (E_{ad}); a energia de interação (E_{int}), em eV; a variação da carga na molécula (ΔQ_{ef}^{mol}), em e, devido a interação como *cluster* e a energia adsorção em função do centro da banda dos estados d dos metais de transição em eV para o conjunto de configurações representativas dos sistemas adsorvidos álcool/MT_{15}.

posicionado a do MT com uma distância acima de 3,00 Å como é possível notar uma separação entre pontos no gráfico (B) na Figura 17. O átomo de hidrogênio mais perto do MT, muitas vezes o aquele ligado ao O1, está cerca de 2,00 a 3,00 Å distante do MT (ver gráfico (C) na Figura 17).

As variações em ECN e d_{av} para os *clusters*, como pode ser observadas nos gráficos (D) e (E) na Figura 17, foram aproximadamente zero, exceto para o Ru_{15} (i.e. 10 %) e para o Au_{15} (i.e. 6 %). Este resultado indica que para a maioria dos *clusters* aqui estudados a adsorção não causa mudanças significativas nestas propriedades estruturais. No entanto, os *clusters* de Ru e Au são suscetíveis a rearranjo estrutural durante a adsorção dos álcoois, o que está de acordo com estudos prévios onde foram encontradas para estruturas de Ru[212,213] e de Au[214,215] devido a interação com adsorbatos.

Com relação apenas aos sistemas mais estáveis (Tabela 4), observou-se, em geral, as menores distâncias para os sistemas álcool/MT_{15} 3d, provavelmente, devido ao menor tamanho destes TM e, como já discutido, as $d_{\mathrm{C1-MT}}$ são menores que $d_{\mathrm{C2-MT}}$,

Tabela 4: Valores para as menores distâncias entre os átomos C, O and H dos átomos de metais de transição (MT) (em Å).

Mol/MT_{15}	d_{C_1-MT}	d_{C_2-MT}	d_{O_1-MT}	d_{O_2-MT}	d_{H-MT}
CH_3OH/Fe_{15}	3,07	-	2,08	-	2,51
C_2H_5OH/Fe_{15}	3,10	3,64	2,08	-	2,53
$(CH_2OH)_2/Fe_{15}$	3,31	3,49	2,21	3,38	2,43
CH_3OH/Co_{15}	3,03	-	2,03	-	2,51
C_2H_5OH/Co_{15}	3,07	3,44	2,03	-	2,51
$(CH_2OH)_2/Co_{15}$	3,07	3,20	2,04	3,34	2,40
CH_3OH/Ni_{15}	2,98	-	2,05	-	2,32
C_2H_5OH/Ni_{15}	3,01	3,48	2,03	-	2,49
$(CH_2OH)_2/Ni_{15}$	3,19	3,13	2,20	2,26	2,35
CH_3OH/Cu_{15}	2,96	-	2,07	-	2,58
C_2H_5OH/Cu_{15}	3,01	3,57	2,06	-	2,58
$(CH_2OH)_2/Cu_{15}$	3,08	3,39	2,08	3,31	2,39
CH_3OH/Ru_{15}	3,18	-	2,21	-	2,60
C_2H_5OH/Ru_{15}	3,22	3,52	2,21	-	2,53
$(CH_2OH)_2/Ru_{15}$	3,30	3,48	2,24	3,63	2,59
CH_3OH/Rh_{15}	3,16	-	2,20	-	2,49
C_2H_5OH/Rh_{15}	3,18	3,73	2,19	-	2,68
$(CH_2OH)_2/Rh_{15}$	3,22	3,32	2,20	3,54	2,51
CH_3OH/Pd_{15}	3,26	-	2,29	-	2,50
C_2H_5OH/Pd_{15}	3,26	3,53	2,28	-	2,60
$(CH_2OH)_2/Pd_{15}$	3,26	3,45	2,31	3,32	2,51
CH_3OH/Ag_{15}	3,33	-	2,47	-	2,85
C_2H_5OH/Ag_{15}	3,28	3,75	2,48	-	2,91
$(CH_2OH)_2/Ag_{15}$	3,42	3,77	2,48	3,32	2,64
CH_3OH/Os_{15}	3,10	-	2,15	-	2,53
C_2H_5OH/Os_{15}	3,16	3,45	2,15	-	2,54
$(CH_2OH)_2/Os_{15}$	3,20	3,56	2,20	3,72	2,57
CH_3OH/Ir_{15}	3,16	-	2,17	-	2,49
C_2H_5OH/Ir_{15}	3,22	3,93	2,19	-	2,72
$(CH_2OH)_2/Ir_{15}$	3,17	3,33	2,24	2,35	2,50
CH_3OH/Pt_{15}	3,10	-	2,19	-	2,51
C_2H_5OH/Pt_{15}	3,20	3,51	2,18	-	2,51
$(CH_2OH)_2/Pt_{15}$	3,17	3,45	2,18	3,39	2,44
CH_3OH/Au_{15}	3,34	-	2,44	-	2,73
C_2H_5OH/Au_{15}	3,33	3,64	2,42	-	2,71
$(CH_2OH)_2/Au_{15}$	3,38	3,57	2,45	3,53	2,66

assim como as d_{O1-MT} são menores que d_{O2-MT}, exceto no caso para o etilenoglicol sobre Ni_{15} e Ir_{15}, onde são mais similares, devido a interação através dos dois átomos de oxigênio. As variações nas ligações das moléculas foram pequenas e, são principalmente em razão de um pequeno alongamento nas ligações C−O e O−H de até 3 %, como mostrados nas tabelas no Apêndice C.3.

Tabela 5: Valores para a energia de adsorção, E_{ad} (eV); a energia de interação, E_{int} (eV); a variação no número de coordenação efetiva, ΔECN do *cluster*; a variação nos comprimentos de ligação ponderado do *cluster*, Δd_{av} (em %); a carga efetiva na molécula de álcool devido a adsorção, Q_{ef}^{mol}, (em e) e o centro de banda d dos átomos de MT que interagem com a molécula.

Mol/MT_{15}	E_{ad}	E_{int}	ΔECN	Δd_{av}	Q_{ef}^{mol}	ε_d
CH_3OH/Fe_{15}	−0,78	−0,82	−0,05	−0,06	0,03	−1,99
C_2H_5OH/Fe_{15}	−0,86	−0,89	−0,04	−0,05	0,02	−2,01
$(CH_2OH)_2/Fe_{15}$	−0,88	−1,07	−0,15	0,36	−0,09	−1,82
CH_3OH/Co_{15}	−0,84	−0,87	−0,22	−0,02	0,06	−1,99
C_2H_5OH/Co_{15}	−0,92	−0,95	−0,24	−0,01	0,05	−1,95
$(CH_2OH)_2/Co_{15}$	−1,02	−1,10	−0,19	0,00	−0,01	−1,92
CH_3OH/Ni_{15}	−0,77	−0,81	−0,26	0,18	0,02	−1,63
C_2H_5OH/Ni_{15}	−0,87	−0,90	−0,02	0,08	0,04	−1,63
$(CH_2OH)_2/Ni_{15}$	−0,88	−1,09	−0,73	0,71	−0,01	−1,57
CH_3OH/Cu_{15}	−0,70	−0,73	0,18	0,03	0,04	−2,34
C_2H_5OH/Cu_{15}	−0,80	−0,85	0,36	0,04	0,03	−2,44
$(CH_2OH)_2/Cu_{15}$	−0,95	−1,05	1,09	0,11	−0,01	−2,47
CH_3OH/Ru_{15}	−1,17	−0,97	−10,03	−1,60	0,06	−2,77
C_2H_5OH/Ru_{15}	−1,24	−1,06	−9,94	−1,60	0,05	−2,45
$(CH_2OH)_2/Ru_{15}$	−1,14	−1,04	−0,14	0,06	−0,03	−2,55
CH_3OH/Rh_{15}	−0,70	−0,79	−0,28	−0,32	0,06	−2,21
C_2H_5OH/Rh_{15}	−0,80	−0,90	−0,20	−0,30	0,06	−2,20
$(CH_2OH)_2/Rh_{15}$	−1,06	−1,22	−0,19	−0,27	0,02	−2,53
CH_3OH/Pd_{15}	−0,58	−0,61	−0,13	−0,11	0,05	−1,80
C_2H_5OH/Pd_{15}	−0,67	−0,68	0,09	0,06	0,07	−1,56
$(CH_2OH)_2/Pd_{15}$	−0,84	−0,90	−0,04	0,03	0,00	−1,76
CH_3OH/Ag_{15}	−0,36	−0,37	0,09	−0,02	0,03	−3,73
C_2H_5OH/Ag_{15}	−0,43	−0,44	0,07	−0,02	0,02	−3,74
$(CH_2OH)_2/Ag_{15}$	−0,56	−0,61	0,02	−0,03	−0,01	−3,70
CH_3OH/Os_{15}	−1,08	−1,14	−0,53	0,03	0,10	−3,14
C_2H_5OH/Os_{15}	−1,20	−1,29	−0,56	0,02	0,10	−3,26
$(CH_2OH)_2/Os_{15}$	−1,25	−1,42	−0,55	0,07	0,02	−2,94
CH_3OH/Ir_{15}	−0,82	−0,99	1,12	0,24	0,08	−3,42
C_2H_5OH/Ir_{15}	−0,87	−1,01	−0,74	−0,05	0,10	−3,26
$(CH_2OH)_2/Ir_{15}$	−1,02	−1,36	−0,78	0,00	0,13	−2,66
CH_3OH/Pt_{15}	−0,91	−1,06	2,28	0,26	0,12	−2,47
C_2H_5OH/Pt_{15}	−1,00	−1,16	2,38	0,27	0,12	−2,47
$(CH_2OH)_2/Pt_{15}$	−1,19	−1,40	2,40	0,28	0,08	−2,54
CH_3OH/Au_{15}	−0,41	−0,46	−0,70	0,06	0,07	−2,80
C_2H_5OH/Au_{15}	−0,49	−0,54	−0,77	0,07	0,08	−2,85
$(CH_2OH)_2/Au_{15}$	−0,60	−0,71	−0,84	0,05	0,05	−2,83

4.4.5 Energias de adsorção e interação

A energia de adsorção, E_{ad}, é a diferença entre a energia total do sistema adsorvido e as energias isoladas do *cluster* e da molécula na fase gasosa, dada por

$$E_{ad} = E_{tot}^{\mathrm{mol/MT_{15}}} - E_{tot}^{\mathrm{MT_{15}}} - E_{tot}^{\mathrm{mol}} , \tag{4.11}$$

onde $E_{tot}^{\mathrm{mol/MT_{15}}}$, $E_{tot}^{\mathrm{MT_{15}}}$ e E_{tot}^{mol} correspondem, respectivamente, à energia total do sistema adsorvido, a energia total do *cluster* e a energia total da molécula de álcool na fase gasosa. A energia de interação, E_{int}, é dada da mesma forma que a energia de adsorção, porém, na E_{int}, a energia total do *cluster* e da molécula é tomada para a suas configurações geométricas fixas, a mesma da configuração do sistema adsorvido, enquanto na E_{ad}, estas energias são referentes às suas configurações mais estáveis na fase gasosa. Logo, estas energias diferem por

$$E_{in} = E_{ad} - \Delta E_{tot}^{\mathrm{MT_{15}}} - \Delta E_{tot}^{\mathrm{mol}} . \tag{4.12}$$

As energias das configurações no conjunto representativo estão apresentadas no gráfico (F) na Figura 17 e na Tabela 5 (nas 2^a e 3^a colunas), para as configurações mais estáveis. Para estas energias, foi observado que ambas estão dentro de uma faixa que vai de 0,00 a $-1{,}50$ eV, além disso, sistemas álcool/MT_{15} $5d$ possuem as maiores magnitudes de energias (em azul). Considerando cada *cluster* MT_{15} separadamente, é possível ver mais claramente que a energia de interação é somente levemente mais forte do que a energia de adsorção, as quais são menos intensas para configurações com energia relativa mais elevada e com maior magnitude para o EG (ver Apêndice C.4) por causa do seu tamanho e número de grupos OH, que permite a interação com mais sítios de MT.

Exceções ocorrem para os sistemas álcool/Ru_{15}, onde a energia de interação é mais fraca que a energia de adsorção, o que pode estar relacionado com a maior variação estrutural sofrida pelo *cluster* (ver Tabela 5, caso do metanol e etanol). A diferença entre as energias de adsorção e interação é atribuída à energia envolvida na relaxação estrutural que ocorre devido a adsorção dos álcoois sobre os MT_{15}. Como pode ser observado também na Tabela 5, as maiores energias de adsorção foram obtidas para metanol e etanol sobre o Ru_{15} e para o EG sobre Os_{15}.

4.4.6 Análise da densidade eletrônica

Para mais informação à respeito do comportamento da adsorção do metanol, etanol e do EG sobre os MT_{15}, foram investigadas propriedades cuja densidade eletrônica foi empregada como variável. Assim, aqui será discutido as mudanças nas cargas efetivas para as moléculas de álcoois apresentadas na parte superior à direita na Figura 17 e na Tabela 5 junto com os resultados referente à mudança na densidade provocada

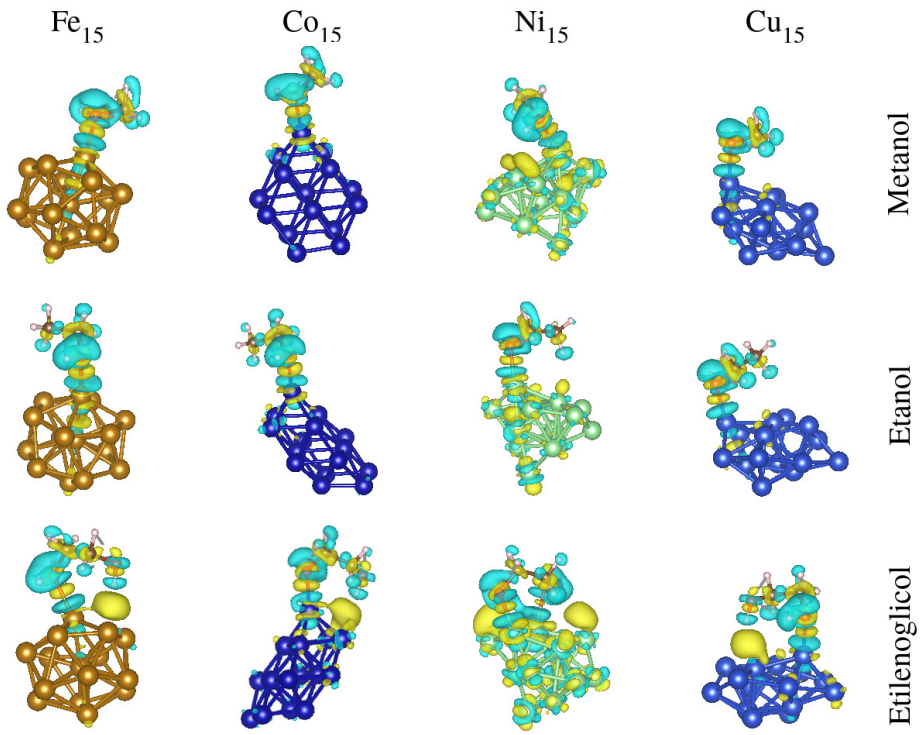


Figura 18: Isosuperfícies da diferença da densidade eletrônica das configurações mais estáveis do conjunto representativo dos sistemas álcool/MT_{15} 3*d*. As regiões em amarelo indicam um acúmulo da densidade, enquanto as regiões em azul turquesa indicam uma redução da densidade. Todas as isosuperfícies foram tomadas dentro do mesmo nível (0,0016 $e/{a_0}^3$).

pela adsorção dos álcoois, apenas para as configurações de mais baixa energia, estão apresentados nas Figuras 18, 19 e 20, onde são mostradas as isosuperfícies tomadas dentro do mesmo nível, que indicam as regiões onde houve variação da densidade eletrônica.

Através da diferença da densidade eletrônica, observou-se duas regiões nas isosuperfícies, uma em amarelo que indica um acumulo de carga e outra em azul turquesa indicando uma depleção, tal como encontrado para outros álcoois em superfícies.[167,211] Foi observado que a adsorção sobre Fe_{15}, Co_{15}, Cu_{15}, Ag_{15} e Au_{15} é mais localizada, uma vez que apenas a região entre a molécula e o átomo interagente sofre pertubações em sua densidade, enquanto que para os demais átomos no *cluster* não há nenhuma mudança. Nos demais *clusters* há uma deslocalização da densidade ao longo dos átomos de MT.

Em geral, nas moléculas de metanol, há depleção de carga nos três hidrogênios do grupo CH_3, com uma depleção mais localizada sobre dois deles, enquanto no terceiro, esta região de diminuição de carga estende até o átomo de carbono, o qual apresenta, por sua vez, um acúmulo de carga. Além disso, há uma depleção que se estende em

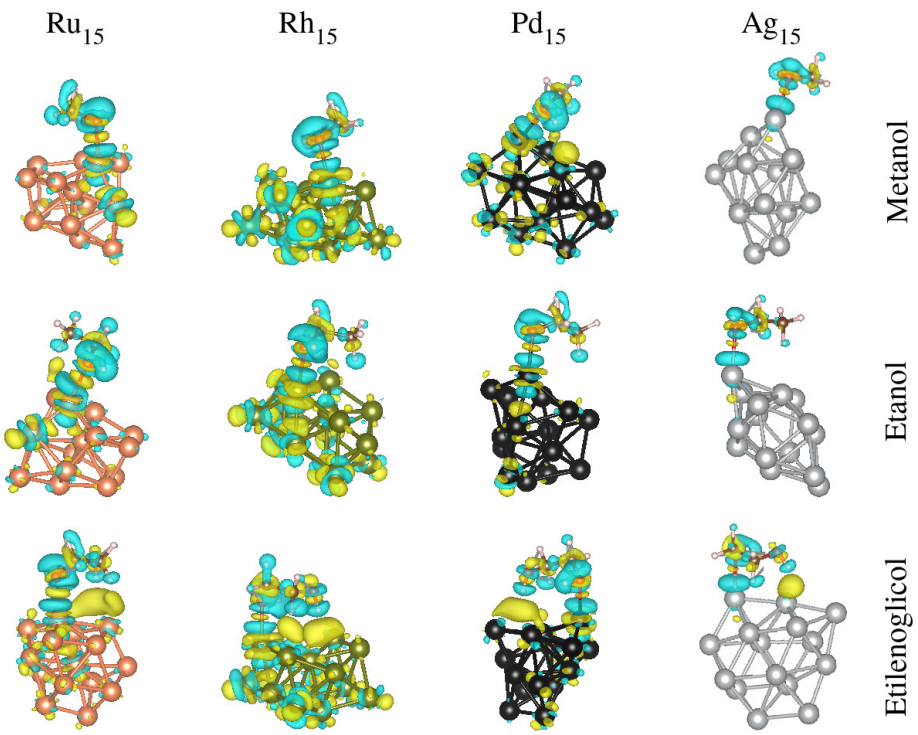


Figura 19: Isosuperfícies da diferença da densidade eletrônica das configurações mais estáveis do conjunto representativo dos sistemas álcool/MT_{15} 4*d*. As regiões em amarelo indicam um acúmulo da densidade, enquanto as regiões em azul turquesa indicam uma redução da densidade. Todas as isosuperfícies foram tomadas dentro do mesmo nível (0,0016 $e/{a_0}^3$).

torno da ligação C−O, O−H e O−MT (no O que se liga ao MT) e um acúmulo sobre este átomo de oxigênio.

No etanol, as mudanças em volta das ligações C−O, O−H e O−MT são semelhantes as do metanol, e no grupo CH_2 em um dos H a depleção estende-se ao átomo de carbono deste grupo. Foi ainda observado uma depleção na ligação C−C e um acúmulo entre uma ligação C−H (do grupo CH_3), bem como uma depleção sobre o H que está apontado em direção ao *cluster*.

No EG, assim como no metanol e etanol, o grupo CH_2OH ligado ao MT apresenta diminuição da carga ao redor das ligações C−O, O−H e O−MT e aumento da carga sobre o O. E, como no etanol, apresenta depleção de carga na ligação C−C e um aumento da carga na ligação C−H do outro grupo CH_2OH mais distante dos MT para o H apontado para o *cluster*. Para os *clusters* Ni_{15} e Ir_{15} em que, energeticamente, a adsorção mais favorável ocorre pelos dois átomos de oxigênio, essa variação da carga é mais simétrica. Na ligação O−MT, exceto no caso O−Au, há um aumento da densidade. Na ligação H−MT, principalmente no EG, há maior acúmulo de carga indicando que o H tem um papel crucial na interação de álcoois quando o tamanho da molécula aumenta.[167]

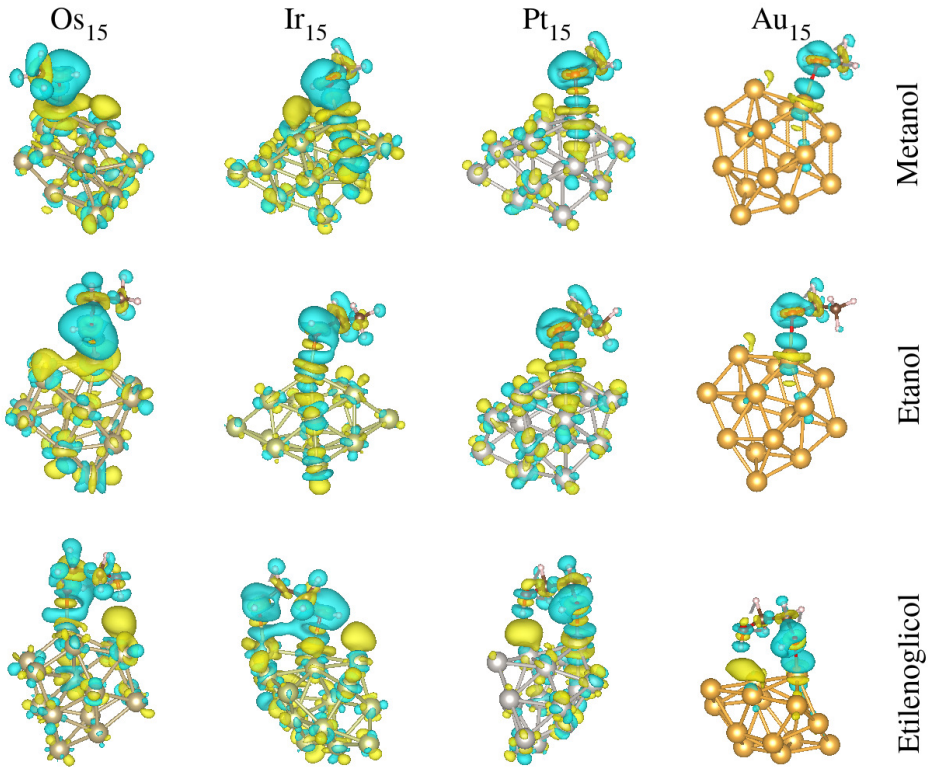


Figura 20: Isosuperfícies da diferença da densidade eletrônica das configurações mais estáveis do conjunto representativo dos sistemas álcool/MT_{15} 5*d*. As regiões em amarelo indicam um acúmulo da densidade, enquanto as regiões em azul turquesa indicam uma redução da densidade. Todas as isosuperfícies foram tomadas dentro do mesmo nível (0,0016 $e/{a_0}^3$).

A partir das análises das cargas efetivas de Bader, observou-se, após a adsorção, uma variação positiva de carga efetiva no metanol e no etanol quando adsorvidos nos *clusters* Fe_{15}, Co_{15}, Ni_{15}, Cu_{15} e Ag_{15}, cujas eletronegatividades vão de 1,8 a 1,9. A princípio, isto indica uma transferência de carga da molécula para o *cluster*, contudo, como o átomo de oxigênio é o mais eletronegativo entre os átomos, o MT fica menos negativo com a interação O−MT, o que implica na doação de carga no sentido do MT para o oxigênio. Dessa forma, o átomo de O retira carga dos átomos vizinhos, i.e., retira do H, do C e do MT o que está de acordo com a depleção da densidade em torno das ligações C−O, O−H e O−MT e aumento da densidade sobre o oxigênio.

Assim, a pequena variação de carga também pode estar associada à deformação na densidade devido à polarização. No caso do EG, a adsorção da molécula de EG sobre estes *clusters* resultou numa variação negativa da carga, indicando que o aumento do número de oxigênios na molécula faz com que a transferência de carga e/ou a polarização ocorra na direção da molécula para estes *clusters* de MT com menores eletronegatividade (1,8 a 1,9). Para os *clusters* Ru_{15}, Rh_{15}, Pd_{15}, Os_{15}, Ir_{15}, Pt_{15} e Au_{15}, cujos MT apresentam eletronegatividades entre 2,2 e 2,4, a variação foi positiva para

todos os três álcoois, sendo, geralmente, quase iguais para o metanol e etanol e menor para o EG (no caso do Pd_{15} chega a ser nula), exceto no caso da interação álcool–Ir_{15}, onde a variação é negativa.

4.4.7 Densidade de estados

A análise da densidade de estados foi usada na tentativa de obter uma correlação entre a adsorção e os estados eletrônicos dos sistemas. A Figura 21 apresenta a densidade de estados local para as configurações de mais baixa energia dos sistemas álcool/MT_{15} e no Apêndice estão a LDOS para todas as configurações representativas. Basicamente, como as análises anteriores indicam, a adsorção dos álcoois sobre os *clusters* MT_{15} trata-se de uma fisissorção. A interação entre os estados da molécula com o *cluster* é caracterizada pela fraca hibridização entre os estados eletrônicos, principalmente, os estados *d* do MT com os *s* e *p* da molécula.

O comportamento dos estados das moléculas é o mesmo observado para os estados de moléculas adsorvidas (i.e., o alargamento e deslocamento dos picos dos estados).[216] É possível observar ainda que, para as configurações mais estáveis, os estados eletrônicos do EG estão mais perto do HOMO (0 eV) dos MT, com exceção para o caso do Ni_{15} e Ir_{15}, os dois casos onde, na configuração mais estável, a molécula de EG adsorve via os dois átomos de oxigênio. Para os MT_{15}, os estados encontram se deslocados em relação à posição do HOMO devido ao grau de preenchimento dos orbitais *d*, tal como na fase gasosa como mostra os valores do centro de banda *d* na Tabela 5, os quais diminuem do grupo 8 até o 10 e depois aumenta para o grupo 11B. Estes estados do MT quase não são afetados pela adsorção das moléculas de álcoois.[210,217]

4.5 Adsorção de etilenoglicol sobre superfície de platina dopada com metais de transição

A forma como a molécula interage com a superfície é importante e pode influenciar na reação seguinte. Nesta seção será apresentado o estudo da adsorção de EG sobre superfície de Pt(100) dopada com outro MT (Fe, Co, Ni, Ru, Rh e Pd), para fornecer mais detalhes sobre a interação da molécula com a superfície. Dentre as configurações estudadas, serão indicados os sítios preferenciais, os quais mostram a estabilidade energética dos modos de adsorção do EG com o número de grupos OH presentes na molécula e diferentes orientações da molécula na superfície de Pt(100).

Com base em duas distintas configurações de adsorção do EG sobre Pt(100) não dopada, que diferem, principalmente, no número de átomos de oxigênio adsorvidos (O*), será discutida a adsorção do EG sobre os substratos $Pt_8MT_1/Pt_9/Pt(100)$ e $Pt_9/Pt_8MT_1/Pt(100)$, em termos das propriedades geométricas, das energias de adsorção e de interação, da densidade de estados, das mudanças na função trabalho dos

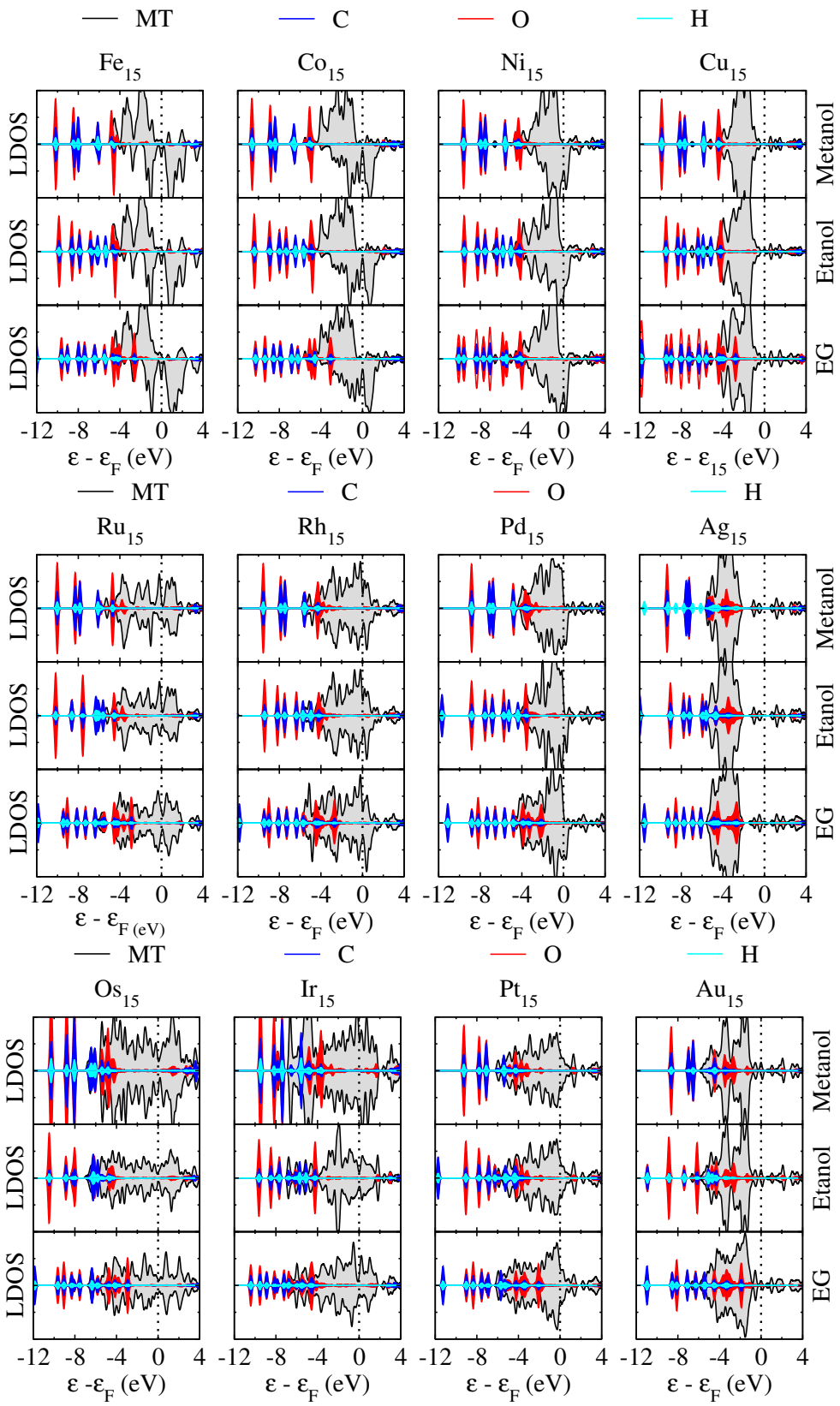


Figura 21: Densidade de estados local (LDOS) por átomo da molécula e por átomos de metais de transição que interagem com a molécula de álcool, em estados/eV.

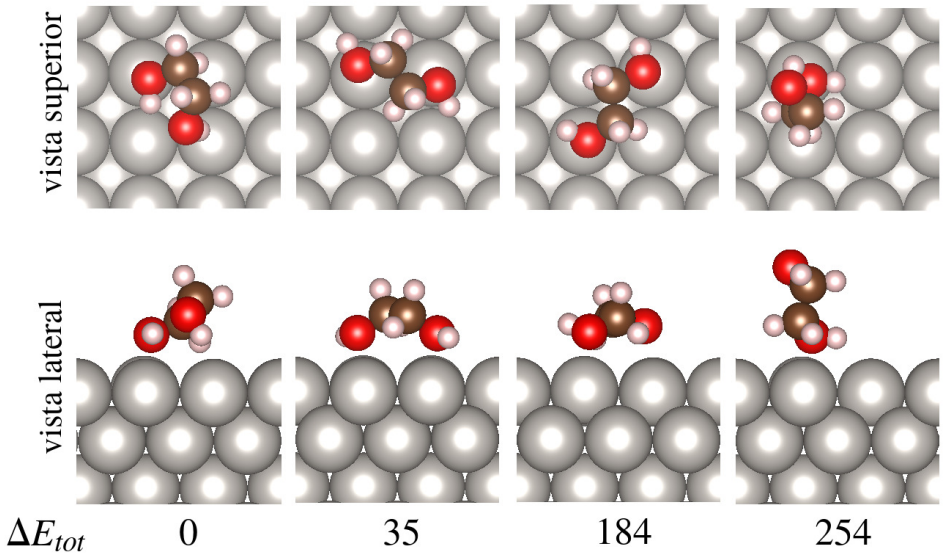


Figura 22: Configurações selecionadas para a adsorção do etilenoglicol sobre a superfície do substrato de Pt(100) (vistas superior e lateral). O número abaixo de cada sistema corresponde à energia total relativa, ΔE_{tot} (em meV), para cada configuração dada com relação à configuração de mais baixa energia.

substratos, das análises das cargas efetivas obtidas através das cargas de Bader e das diferenças da densidade eletrônica causadas por pertubações na nuvem eletrônica nos sistemas adsorvidos.

4.5.1 Configurações Atômicas para o Estudo de Adsorção

A partir das 10 estruturas do EG calculadas, as quais encontram-se disponíveis no Apêndice B, várias estruturas, não só as de mais baixa energia, mas também, outras estruturas mais energéticas, foram empregadas no estudo de adsorção do EG sobre a superfície de Pt(100). Todas as configurações optimizadas estão disponíveis no Apêndice E, num total de 15 configurações para a adsorção do EG sobre a superfície Pt(100). E também 20 configurações para a adsorção do EG sobre cada superfície dopada com um átomo de metal de transição diferente. De maneira geral, observam-se várias orientações da molécula de EG sobre diferentes sítios de adsorção, tal que na Figura 22 estão quatro configurações para o EG sobre a Pt(100). Na Figura 23 estão as configurações de mais baixa energia da adsorção do EG considerando dois modos de adsorção da molécula e a posição do dopante na superfície e subsuperfície.

4.5.2 Sítios preferenciais de adsorção

A forma da interação de moléculas com superfícies sólidas pode ser fundamental para o entendimento posterior do mecanismo de quebras das ligações nestes sistemas. Os MT dopantes podem desempenhar um papel muito importante nas propriedades de adsorção de moléculas sobre superfícies de Pt(100) dopadas e, assim, foram selecionados

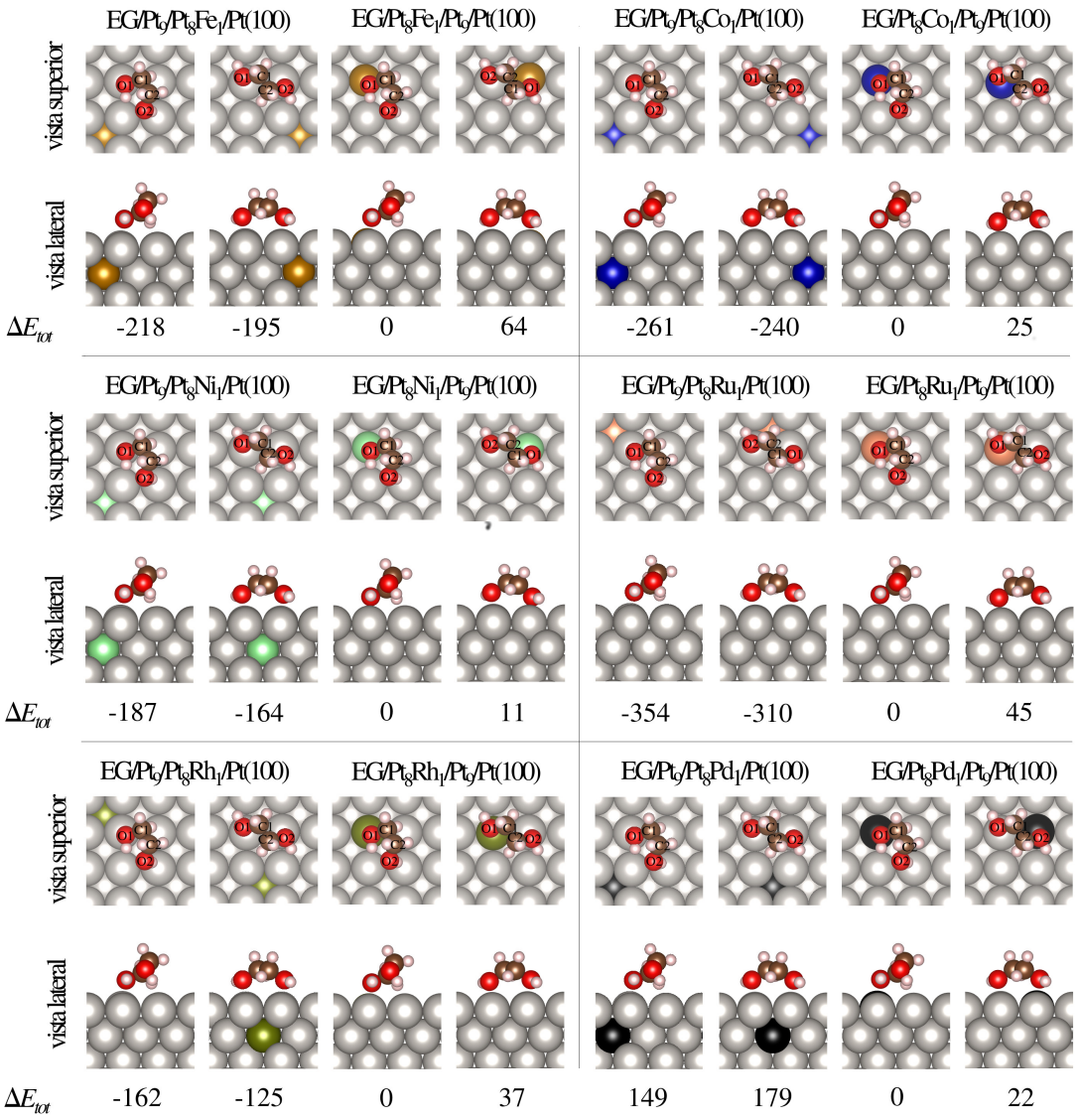


Figura 23: Configurações representativas para a adsorção do etilenoglicol sobre a superfície de substratos dopados de Pt(100), denominadas como $EG/Pt_8MT_1/Pt_9/Pt(100)$ com o MT dopante localizado na camada de cima da superfície e $EG/Pt_9/Pt_8MT_1/Pt(100)$ com o MT dopante localizado dentro da camada sob a superfície. Os números abaixo das configurações indicam as energias totais relativas, ΔE_{tot} (em meV), com relação à configuração $EG/Pt_8MT_1/Pt_9/Pt(100)$, na qual o EG se adsorve via um único átomo de O.

dois tipos de substratos dopados para um melhor entendimento atomístico acerca da adsorção do EG sobre superfícies $Pt_8MT_1/Pt_9/Pt(100)$ e $Pt_9/Pt_8MT_1/Pt(100)$. Estes dois tipos de substratos contêm os MT dopantes localizados na camada de cima (exposta à região do vácuo, ver Figura 3) e na camada imediatamente abaixo desta (como visto na subseção 4.3.3), as quais têm diferentes coordenações atômicas, pois os átomos das camadas mais internas estão mais coordenados que os da superfície. Assim, aqui será discutido a preferência energética do EG por sítios de adsorção sobre superfícies

baseadas na Pt(100).

Conforme esperado de estudos sobre a adsorção de etanol[12,210] e glicerol[167,211] sobre substratos de MT com superfície planas e com defeitos, o EG se liga à sítios quase *on-top* dos substratos de Pt(100) não dopados, através dos átomos aniônicos de O (ver Figura 22). Em sua configuração de mais baixa energia, o EG se liga por meio de um único grupo OH, quase paralelo à superfície e com a ligação C−C inclinada em relação à superfície do substrato. Já o segundo OH é posicionado em direção à superfície aproximando-se de um sítio *on-top* de Pt via átomo de H.

Em configurações com energias mais elevadas, como em 35 meV ou 184 meV acima da configuração de mais baixa energia, o EG liga-se à superfície através de ambos os grupos OH, mantendo estes grupos e a ligação C−C quase paralela em relação à superfície. Entre estas duas configurações há importantes diferenças: na primeira, os dois átomos de O são adsorvidos sobre dois sítios de Pt *on-top* adjacentes, com uma distância Pt−Pt igual a 2,79 Å e há quatro átomos de H próximos da superfície interagindo via sítios *bridge*; na segunda, os átomos de O são adsorvidos sobre dois sítios de Pt não-vicinais separados por 3,96 Å (a distância Pt−Pt), com somente dois átomos de H próximos da superfície ligados à sítios de Pt *on-top*, os quais impedem uma maior aproximação dos átomos de O, diferentemente do que ocorre na camada de cima.

Assim, as distâncias Pt−Pt são cruciais para reduzir a repulsão coulômbica entre os átomos aniônicos de O e permitir uma interação efetiva entre o EG e a Pt(100). Na configuração de mais alta energia na Figura 22, i.e., 254 meV, a interação do EG ocorre mantendo a ligação C−C quase perpendicular à superfície e por apenas um grupo OH paralelo à superfície. Foi observado que isômeros com energias mais elevadas quando adsorvidos sobre a Pt(100) resultaram em algumas configurações entre as mais estáveis, indicando a importância dos isômeros.

As configurações do EG adsorvido sobre superfícies $Pt_8MT_1/Pt_9/Pt(100)$ e $Pt_9/Pt_8MT_1/Pt(100)$ são, respectivamente, indicadas como $EG/Pt_8MT_1/Pt_9/Pt(100)$ e $EG/Pt_9/Pt_8MT_1/Pt(100)$. Estas seguem a mesma tendência encontrada das configurações obtidas sobre a superfície de Pt(100) não dopada (i. e., EG/Pt(100)), porém, os MT dopantes desempenham um papel crucial nas propriedades de adsorção do EG. Na configuração $EG/Pt_8MT_1/Pt_9/Pt(100)$ de mais baixa energia, o EG se liga por um único grupo OH e o átomo aniônico O está localizado perto de um sítio *on-top* catiônico (o MT dopante), além disso, a ligação O−H é quase paralela à superfície, como a adsorção na superfície não dopada. Dessa forma, uma interação coulômbica é formada em torno da ligação O−MT.

Em configurações mais energéticas, o EG também se liga via dois grupos OH, nas quais um dos átomos de O interage com o MT dopante (interação coulômbica) e

o outro interage com um átomo de Pt. As configurações EG/Pt_9/Pt_8MT_1/Pt(100) são muito similares às obtidas na superfície de Pt(100) não dopada. Assim, há um larga escala de possívies orientações do EG sobre os substratos baseados na Pt(100) com pequenas diferenças entre si.

4.5.3 Parâmetros Geométricos

Aqui serão apresentados os principais parâmetros geométricos das configurações mais estáveis obtidas para os dois modos de adsorção do EG (com um ou dois grupos de OH) sobre os diferentes substratos (Pt(100), Pt_8MT_1/Pt_9/Pt(100) e Pt_9/Pt_8MT_1/Pt(100)), a fim de mostrar como a molécula e as superfícies são afetadas pelo processo de adsorção. Estes parâmetros geométricos são apresentados na Figura 24, a saber, as menores distâncias entre os átomos de C e O do EG e os átomos dos metais na superfície dos substratos ($d_{\text{C1-MT}}$, $d_{\text{C2-MT}}$, $d_{\text{O1-MT}}$ e $d_{\text{O2-MT}}$); o ângulo formado entre a reta que conecta os dois átomos de C e a reta normal à superfície ($\alpha_{\text{CC}\perp}$); e, a variação do ângulo diedral OCCO (Δ_{OCCO}). As linhas horizontais correspondem aos resultados para as duas configurações mais estáveis na Figura 22, ou seja, os dois modos de adsorção sobre Pt(100) não dopada, enquanto os demais resultados são as configurações de baixa energia para os dois modos de adsorção do EG sobre os substratos Pt_8MT_1/Pt_9/Pt(100) e Pt_9/Pt_8MT_1/Pt(100) (ver Fig. 23).

Considerando o número de átomos de oxigênio adsorvidos, foi visto que as diferenças entre C_1-MT e C_2-MT e entre O_1-MT e O_2-MT, para adsorção por ambos os átomos de O (dos dois grupos OH), foram somente de cerca de 0,10 Å, indicando que o EG se aproxima da superfície igualmente com seus átomos de C e de O, numa configuração simétrica. Além disso, o ângulo $\alpha_{\text{CC}\perp}$ indicou uma orientação do eixo C−C quase paralela à superfície plana dos substratos, ou seja, cerca de 90°. A variação no diedral OCCO mostrou um aumento em relação à molécula na fase gasosa ($\sim$50 %), que poderia estar associado à minimização das interações repulsivas O−O e maximização das interações entre os átomos de O nos sítios *top* da superfície.

Por outro lado, na adsorção por apenas um dos átomos de O, as distâncias C−MT, tal como as distâncias O−MT, apresentam diferenças de aproximadamente de 1,0 Å, o que indica que um átomo de carbono se aproxima mais da superfície que outro. O mesmo ocorre para os átomos de oxigênios, logo, o EG é adsorvido com estes átomos numa configuração mais assimétrica, o que está em total concordância com posição inclinada do EG dada pelo ângulo $\alpha_{\text{CC}\perp}$, cerca de 55°. A variação no diedral OCCO foi de aproximadamente $-40°$, ou seja, contrariamente ao aumento observado nos diedrais OCCO na adsorção com os dois átomos de O, houve uma redução provavelmente relacionada à interação de hidrogênio intramolecular, uma vez que foi observado uma redução da distância O···H (átomos não ligados).

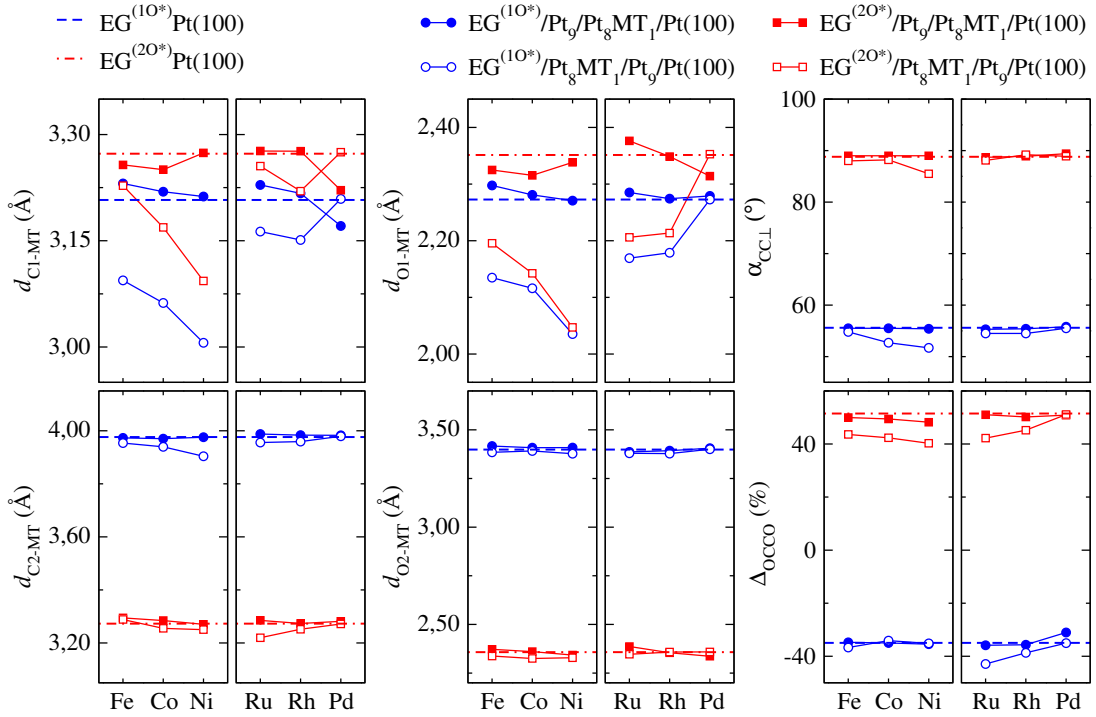


Figura 24: Parâmetros geométricos para a adsorção do etilenoglicol sobre os substratos de Pt(100). As menores distâncias entre os átomos C e O e átomos MT na superfície dos substratos, indicadas por $d_{\text{C1-MT}}$, $d_{\text{C2-MT}}$, $d_{\text{O1-MT}}$, $d_{\text{O2-MT}}$, onde o índice 1 refere-se ao átomo mais perto da superfície. $\alpha_{\text{CC}\perp}$ indica o ângulo formado entre a linha perpendicular ao plano da superfície e ao eixo em torno da ligação C−C, enquanto Δ_{OCCO} indica a variação percentual do ângulo diedral OCCO.

Considerando o MT dopante, os parâmetros geométricos mais afetados foram as distâncias C_1-MT e O_1-MT para o MT dopante posicionado na camada de cima (símbolos abertos na Fig. 24), enquanto os demais seguiram a tendência dos sistemas adsorvidos sem dopagem. Com o MT dopante na superfície, as distâncias C_1-MT e O_1-MT tornam-se mais curtas quando comparadas com os sistemas adsorvidos usando a Pt(100) não dopada, principalmente no caso dos MT 3*d*. No entanto, estas distâncias dependem da espécie MT devido o preenchimento da banda-*d* dos MT ao longo do período, afetando a geometria da molécula na superfície.

Com relação às mudanças estruturais ocorridas na molécula de EG na forma adsorvida em comparação com a fase gasosa, foram observadas apenas pequenas alterações para os ângulos OCC e HOC, no máximo de aproximadamente 3°. Os valores destes ângulos e dos diedrais HOCC e CCOH, além do diedral OCCO anteriomente discutido, estão incluídos no Apêndice F. As pequenas variações nos ângulos de ligação podem ser explicadas com base na rígida estrutura do EG por causa da hibridização sp^3 entre os orbitais dos átomos de C, O e H. Contudo, alguns diedrais, especialmente o OCCO, apresentaram grandes alterações devido à flexibilidade dos grupos OH, os quais

podem ser rotacionados em torno dos átomos de C a que estão ligados. Foi observado ainda estiramentos ou contrações nos comprimentos de ligações, cujos valores das variações percentuais também estão incluídos no Apêndice F. Os estiramentos foram associados à facilidade de quebra das ligações, pois as mesmas são enfraquecidas quando estiradas e as contrações tornam a quebra mais difícil.

Todos os comprimentos da ligação C−C foram levemente estirados numa faixa de 0,19 % (substrato com o Ni na superfície) até 0,76 % (substrato com o Ru na superfície). Os comprimentos da ligação C−O tiveram estiramentos na faixa de 1,13 % (substrato com o Pd na superfície) até 2,19 % (substrato com o Ru na superfície), mas houve uma contração na orientação inclinada do EG para as ligações C−O mais distantes das superfícies. Por outro lado, todas as ligações O−H foram estiradas na faixa de 1,28 (substrato com o Ru na subsuperfície) até 2,70% (substrato com o Ru na superfície). Os estiramentos encontrados nas ligações devido à proximidade com as superfícies são similares ao comportamento reportado previamente para álcoois com três átomos de carbono.[211] As propriedades geométricas da molécula de EG supracitadas foram semelhantes para todos os substratos. As ligeiras variações ocorreram em virtude de efeitos adicionais, que serão discutidos posteriormente, como a magnitude das interações e transferências de carga.

4.5.4 Energias de Adsorção e Interação

Para mensurar a intensidade do processo de adsorção do EG sobre as superfícies dopadas e não dopadas são mostradas a seguir as energias de adsorção e interação das configurações mais estáveis. Para o cálculo da energia de adsorção, E_{ad}, foi empregada a seguinte equação:

$$E_{ad} = E_{tot}^{\mathrm{EG/sub}} - E_{tot}^{\mathrm{sub}} - E_{tot}^{\mathrm{EG}} \,, \tag{4.13}$$

onde $E_{tot}^{\mathrm{EG/sub}}$ é a energia total da configuração de adsorção do EG sobre o substrato, E_{tot}^{sub}, a energia total do substrato e, E_{tot}^{EG}, a energia total da molécula de EG na fase gasosa. A energia de interação, E_{in} permite um melhor entendimento da interação EG–substrato levando em consideração as variações estruturais que ocorrem nos sistemas adsorvidos e a esta foi calculada usando a mesma equação utilizada na obtenção da E_{ad}, na equação 4.13, porém considerando a energia total dos sistemas isolados (i.e. substrato e EG) como sendo as suas coordenadas congeladas (posições mantidas fixas) obtidas nas configurações de adsorção, ou seja, a mesma geometria de equilíbrio após estas configurações sofrerem o relaxamento devido as otimizações durante a adsorção. Assim, a E_{in} não inclui a redução na energia relacionada com a otimização geométrica dos sistemas isolados na fase gasosa. As energias E_{ad} e E_{in} estão mostradas na Figura 25.

A partir das energias de adsorção, foi observado que com relação à superfície

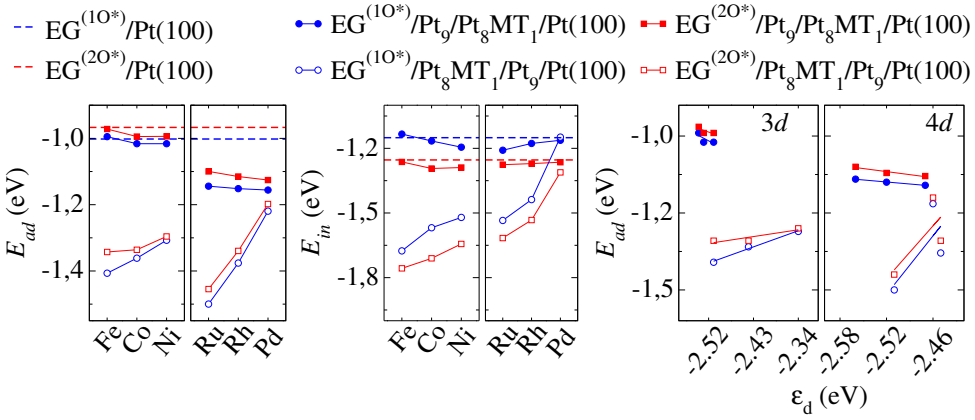


Figura 25: Energias de adsorção, E_{ad} (eV), energias de interação, E_{in} (eV), e a relação entre a energia de adsorção e a média do centro de banda-*d* dos estados-*d* ocupados para a camada de cima na superfície, considerando o nível Fermi fixado em 0 eV, para as configurações de mais baixa energia.

do substrato, a interação do EG foi mais forte quando a molécula interagiu com as superfícies dos substratos $Pt_8MT_1/Pt_9/Pt(100)$. Tal resultado foi relacionado à interação coulômbica formada entre o átomo de O carregado negativamente e o sítio catiônico do átomo MT dopante,[12] i.e., os MT dopantes alteram a magnitude da interação do EG com a superfície da Pt(100) (linha tracejada na Figura 25). A interação do EG com a superfície dos substratos $Pt_9/Pt_8MT_1/Pt(100)$, por outro lado, foi menos pronunciada, tal que apresentou magnitudes mais próximas da interação do EG com a Pt(100) não dopada, por causa das maiores distâncias O–MT, pois nestes substratos o MT dopante pertence à camada subsuperfície e o EG liga-se diretamente aos sítios de Pt na superfície que teve sua distribuição de cargas afetadas pelo MT dopante. Já com relação ao número de O adsorvidos, o EG interage mais fortemente com todas as superfícies através de apenas um átomo de O, assim, a adsorção é mais forte para as configurações em que o EG adsorve com um átomo de O sobre a superfície dos substratos $Pt_8MT_1/Pt_9/Pt(100)$, o que está de acordo com o fato de que, nestas configurações, o EG está mais perto das superfícies, porém esperava-se que na adsorção com os dois átomos de O, a interação molécula–superfície fosse maior.

Uma tendência oposta à encontrada com as energias de adsorção foi obtida a partir das energias de interação ao avaliar a magnitude da interação EG–superfície, considerando o número de átomos de O adsorvidos. Os valores de E_{in} mostraram que a adsorção com os dois átomos de O foi mais forte do que com apenas um átomo de O, como esperado, uma vez que a presença de mais grupos OH interagentes desempenha um papel significativo para o aumento da força de interação de outros álcoois.[167,211] Dessa forma, o uso somente da energia de adsorção para avaliar a intensidade da adsorção não fornece uma ideia completa deste processo.

Neste trabalho, a interpretação com base nas energias de adsorção é, principal-

mente, afetada pelas distorções na geometria do EG que ocorrem para maximizar a interação do álcool com os sítios *top* das superfícies e minimizar as repulsões O−O, como já discutido. Estas mudanças na geometria molecular também foram observadas para outros álcoois,[167,211] contudo, foram cruciais para o EG, devido aos seus graus de liberdade de torção que são igualmente equilibrados de ambos os lados através dos átomos.

O papel do MT dopante para a intensidade da interação do EG com as superfícies dopadas foi melhor investigado à luz do modelo de banda *d*, o qual estabelece que a interação entre moléculas e metais de transição torna-se mais forte quanto mais próximo o centro de banda *d* estiver do nível de Fermi.[51,216] Na Figura 25 é mostrada a relação entre a energia de adsorção e os centros de banda *d* dos substratos dopados. Contudo, não foi observado uma tendência clara para relação entre a adsorção e o centro de banda *d* dos átomos. Isso se deve ao fato que o processo de adsorção envolve a fraca hibridação dos estados eletrônicos,[130] além disso, os desvios da tendência poderiam estar relacionados a uma repulsão entre os estados adsorvidos e os estados *d* da superfície.[218]

4.5.5 Densidade de Estados

A fim de obter informações sobre interação do EG com as superfícies à base de Pt(100), será apresentado, respectivamente, nas Figuras 26, 27 e 28 a densidade de estados local (LDOS) por átomos para os sistemas isolados em fase gasosa, sistemas adsorvidos com as superfícies não dopadas e dopadas. A LDOS é tomada como a densidade por átomo em cada sistema. Para as superfícies limpas são apresentadas as LDOS por átomo por camada, enquanto nos sistemas adsorvidos, são mostradas as LDOS da camada de cima e dos átomos da molécula das configurações de mais baixa energia para os dois modos de adsorção do EG e dois tipos de substratos (ver Fig. 23).

Como esperado, a forma da LDOS para a molécula na fase gasosa mostra picos estreitos e fortemente localizados devido à natureza do sistema finito com sobreposição dos estados dos átomos de C, O e H, sugerindo a hibridização destes estados. Com relação aos substratos limpos, foi observado que a dopagem introduz nos substratos momentos magnéticos, principalmente no caso dos dopantes Fe, Co, Ni e Ru, conforme indicado pela assimetria dos estados eletrônicos vistos através das bandas *up* e *down* na Figura 26, já que a Pt(100) não apresenta propriedades magnéticas. Este resultado é devido aos pequenos momentos magnéticos locais induzidos pela dopagem, discutidos anteriormente para as superfícies limpas na subseção 4.3.3. A adsorção do EG não afeta significativamente a densidade de estados dos substratos e o alargamento dos picos da densidade do EG, o que é consistente com resultados prévios para álcool adsorvido sobre superfícies de MT.[130,210,211]

Para a adsorção do EG sobre Pt(100) não dopada, notou-se que há um maior deslocamento e alargamento do pico correspondente ao átomo de O mais próximo ao nível de Fermi (linha tracejada na Figura 27) para a configuração onde o EG se adsorve via 2 átomos de O. Já os estados do O encontram-se deslocados para mais perto do nível de Fermi quando o EG se adsorve por apenas um dos átomos de O, do que quando se adsorve pelos dois átomos de O. O maior alargamento dos picos correspondentes aos estados do átomo O na configuração EG^{2O*}/Pt(100) pode ser atribuído à maior interação com a superfície (maior energia de interação). A maior proximidade dos estados do EG do nível de Fermi na configuração EG^{1O*}/Pt(100) pode ser devido às menores distâncias do EG da superfície. Para a adsorção do EG sobre Pt(100) dopada (Figura 28), a densidade de estados exibe o mesmo comportamento dos sistemas adsorvidos sobre a superfície não dopada, exceto para a exibição das bandas

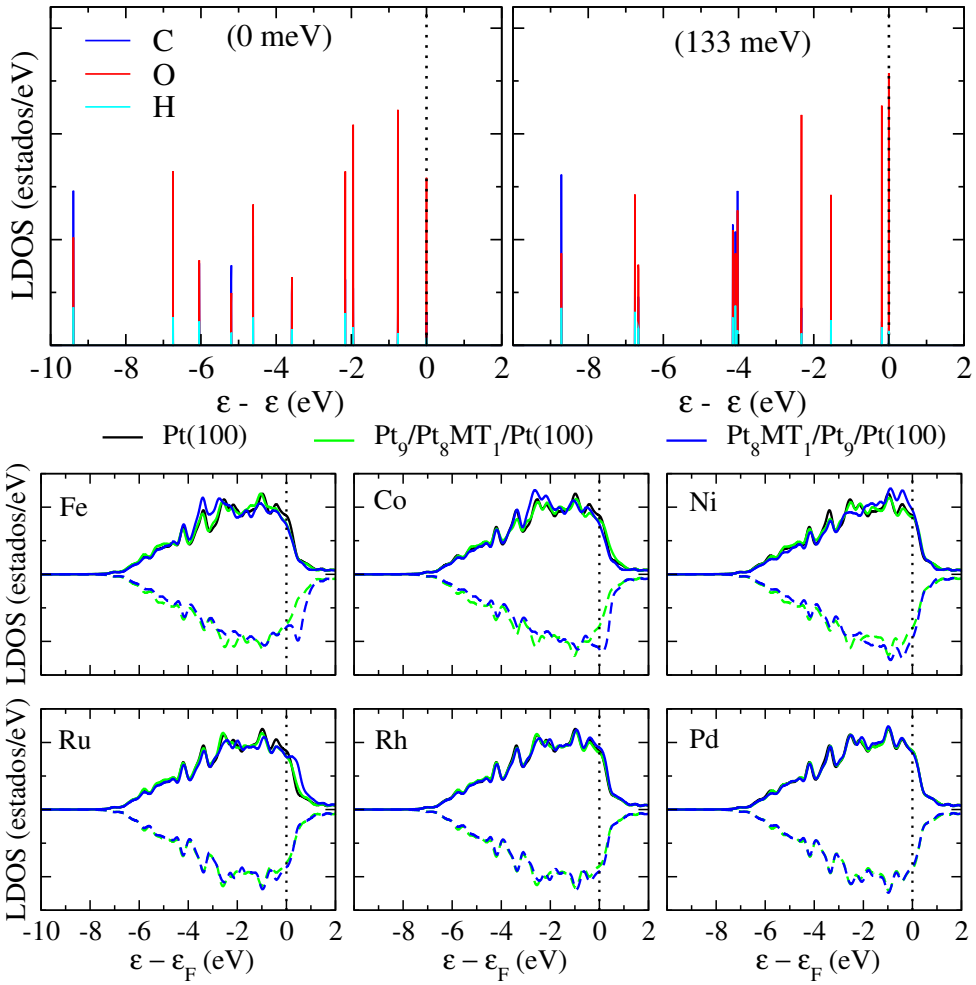


Figura 26: A densidade de estados local (LDOS) dos sistemas isolados por átomo, em estados/eV para os dois isômeros do EG na fase gasosa usados para gerar os dois modos de interação com os substratos que diferem no número de átomos de O adsorvidos e a para a camada de cima (superfície) dos substratos Pt(100), $Pt_9/Pt_8MT_1/Pt(100)$ (linha verde) e $Pt_8MT_1/Pt_9/Pt(100)$ (linha azul). A linha vertical pontilhada indica a energia no nível de Fermi.

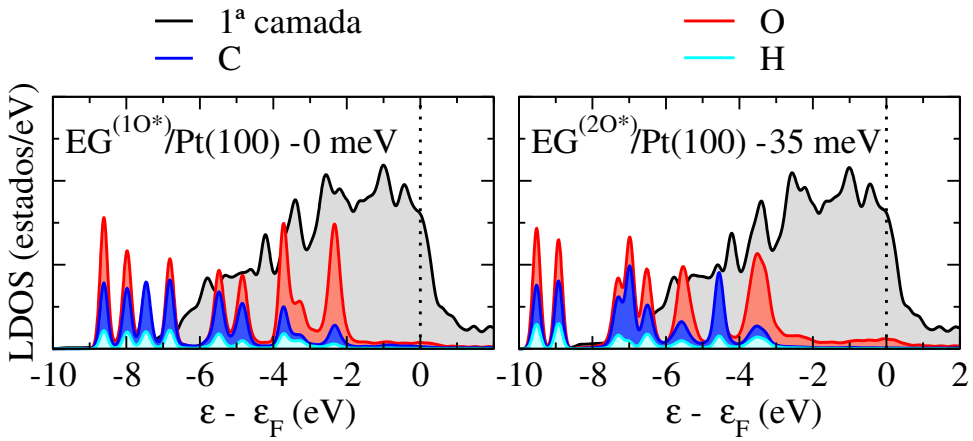


Figura 27: Densidade de estados local média (LDOS) por átomo para o EG e para camada de cima dos substratos das configurações de mais baixa energia, na qual o EG se adsorve com (1O*) ou dois (2O*) átomos de O. A linha pontilhada vertical indica a energia no nível de Fermi.

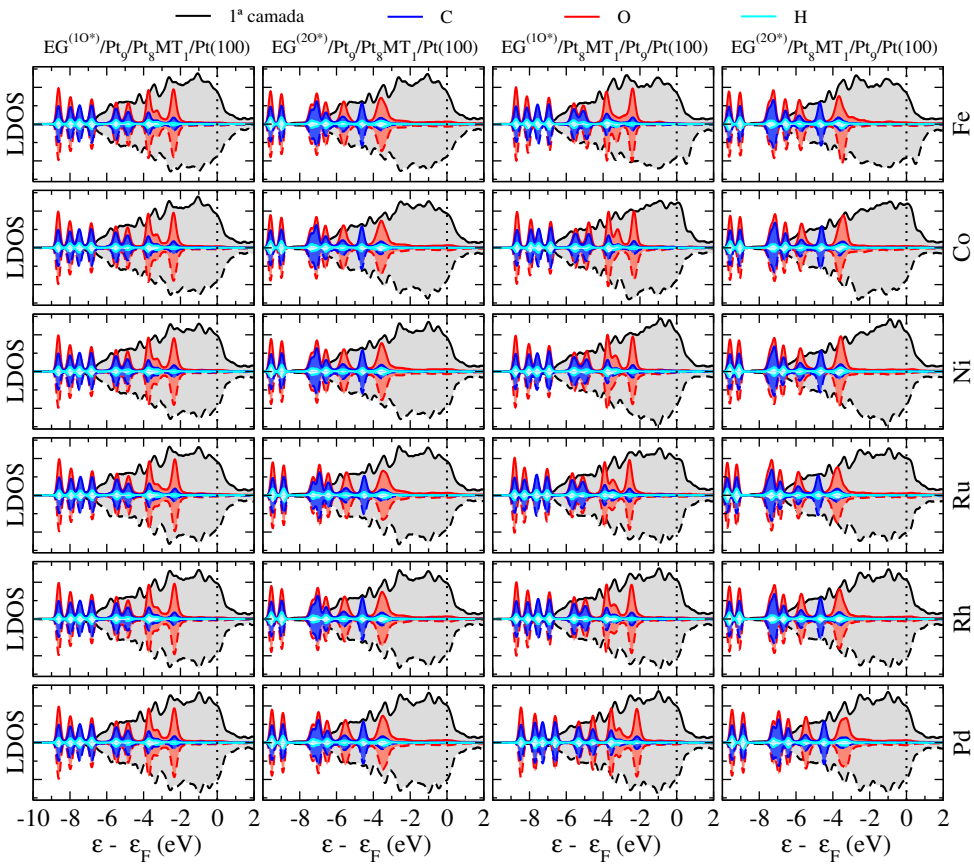


Figura 28: Densidade de estados local média (LDOS) por átomo para o EG e para camada de cima dos substratos das configurações de mais baixa energia, na qual o EG se adsorve com (1O*) ou dois (2O*) átomos de O. A linha pontilhada vertical indica a energia no nível de Fermi.

up and *down*.

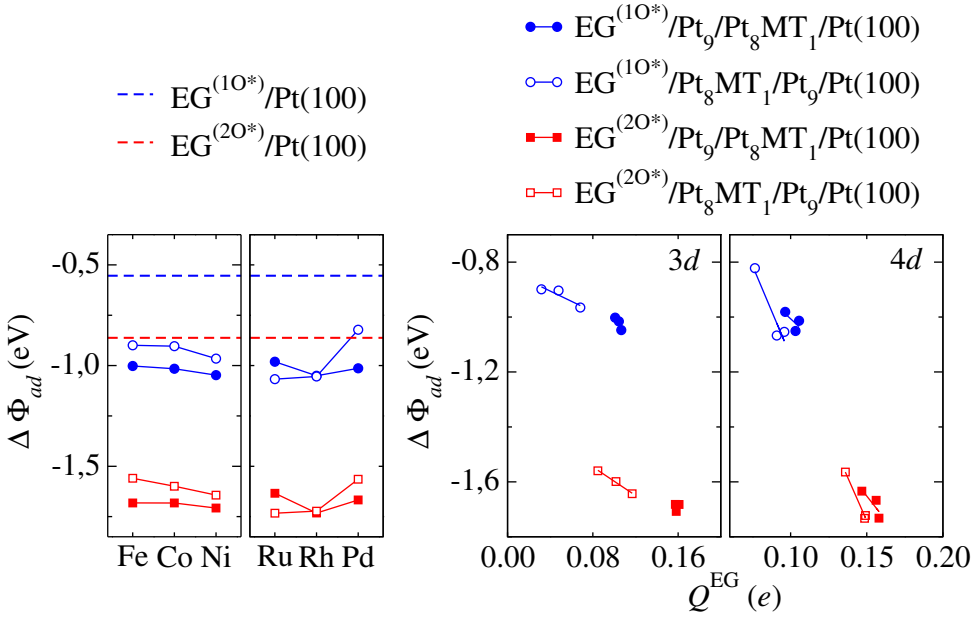


Figura 29: Variação na função trabalho devido a adsorção do EG, $\Delta\Phi_{ad}$ (em eV), e a relação entre a $\Delta\Phi_{ad}$ e a carga de Bader efetiva no EG, Q^{EG}.

4.5.6 Alterações na Função Trabalho

Os efeitos de polarização e transferência de carga envolvidos na adsorção do EG sobre substratos dopados de Pt(100) foram estudados através da mudança da função trabalho causada pela adsorção, $\Delta\Phi_{ad} = \Phi^{EG/sub} - \Phi^{sub}$, onde $\Phi^{EG/sub}$ e Φ^{sub} correspondem a função trabalho da superfície que contém o EG adsorvido e à superfície limpa, respectivamente. Os resultados desta análise estão apresentados na Figura 29. Conforme foi observado, a função trabalho diminuiu para todos os substratos, o que é típico da interação álcool - MT, na qual a densidade de elétrons é redistribuída para a superfície após a adsorção.[167,211] Esta redução foi maior para a adsorção via dois átomos de O, em comparação com a adsorção via apenas um átomo de O, devido ao somatório dos dipolos, cuja quantificação não é simples.

A análise qualitativa da transferência de carga entre EG e as superfícies foi realizada utilizando as cargas efetivas de Bader, tomadas para cada átomo como a diferença entre a valência do átomo e sua respectiva carga calculada de Bader para as configurações de mais baixa energia. A carga total do EG adsorvido, Figura 29, variou de 0,03 a 0,16 e, confirmando a depleção da carga no EG adsorvido, a qual foi maior para a interação através de ambos os átomos O. Além disso, de acordo com as geometrias para cada modo de adsorção, as cargas individuais dos átomos foram distribuídas de maneira mais uniforme no EG adsorvido por ambos os átomos de O. Pequenas diferenças foram observadas devido à inclinação do EG nas configurações onde a interação ocorreu por meio de um O. Uma correlação entre a depleção de carga no EG adsorvido e a mudança na função trabalho devido sua adsorção nem sempre

Tabela 6: As cargas efetivas de Bader dos metais de transição dopantes, Q_{ef}^{MT}, (em e) nos substratos de superfície limpa e nos sistemas adsorvidos.

Sistema	Q_{ef}^{MT} (e)					
	Fe	Co	Ni	Ru	Rh	Pd
$Pt_8MT_1/Pt_9/Pt_9/Pt_{100}$	0,79	0,46	0,38	0,41	0,19	0,10
$Pt_9/Pt_8MT_1/Pt_9/Pt_{100}$	0,93	0,69	0,50	0,47	0,27	0,17
$EG^{(1O)}/Pt_8MT_1/Pt_9/Pt_9/Pt_{100}$	0,94	0,71	0,50	0,52	0,33	0,24
$EG^{(2O)}/Pt_8MT_1/Pt_9/Pt_9/Pt_{100}$	0,91	0,69	0,49	0,50	0,31	0,21
$EG^{(1O)}/Pt_9/Pt_8MT_1/Pt_9/Pt_{100}$	0,92	0,69	0,50	0,48	0,26	0,17
$EG^{(2O)}/Pt_9/Pt_8MT_1/Pt_9/Pt_{100}$	0,92	0,68	0,46	0,48	0,27	0,17

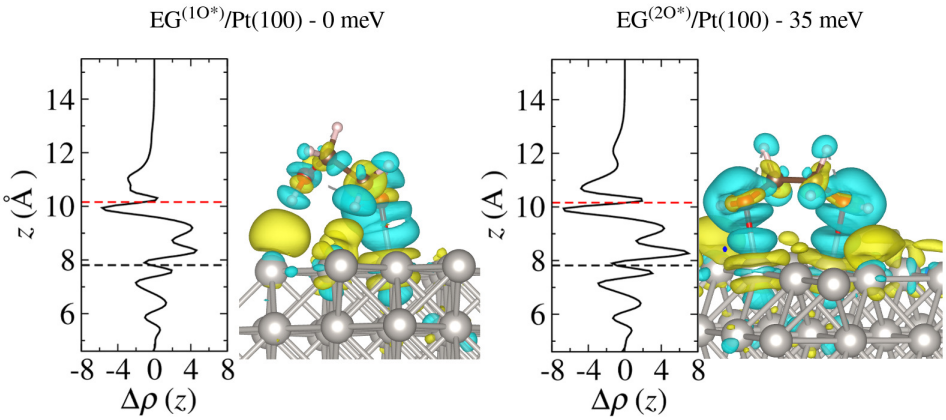


Figura 30: Diferenças da densidade eletrônica para as configurações de adsorção mais estáveis com um (1O*) e dois (2O*) átomos de O adsorvidos sobre Pt(100) não dopada, sendo todas as isosuperfícies foram tomadas dentro do mesmo nível ($0{,}0016\, e/a_0{}^3$). Os gráficos ao lado mostram a integração nos planos perpendicular à direção z das diferenças da densidade eletrônia, $\Delta\rho(z)$.

foi observada. No entanto, a redução da função trabalho geralmente foi maior para os sistemas que continham o dopante posicionado na subsuperfície, onde a transferência de carga também foi maior.

A carga efetiva dos MT dopantes antes e depois da adsorção do EG é positiva, como mostrado na Tabela 6. A presença do MT dopante na superfície resultou em uma menor transferência de carga da molécula para a superfície do que para o MT dopante na camada sob a superfície. Quanto ao MT dopante, foi observado que antes da adsorção a carga do MT na superfície era menor, isso poderia ser explicado pela menor coordenação do MT dopante na superfície, no entanto, após a adsorção esta carga aumentou ficando mais próxima da carga do MT na segunda camada, isso está de acordo com a formação da interação coulômbica entre O–MT na superfície.

4.5.7 Análise da Densidade Eletrônica

A diferença na densidade eletrônica foi calculada para investigar a redistribuição da densidade eletrônica devido à ligação EG - substrato. Aqui será mostrado como a densidade eletrônica na superfície dos substratos foi afetada pela adsorção do EG. A diferença da densidade eletrônica, $\Delta\rho(\mathbf{r})$, foi obtida como:

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})^{\mathrm{EG/Sub}} - \rho(\mathbf{r})^{\mathrm{Sub}} - \rho(\mathbf{r})^{\mathrm{EG}}\,, \tag{4.14}$$

onde $\rho(\mathbf{r})^{\mathrm{EG/Sub}}$, $\rho(\mathbf{r})^{\mathrm{Sub}}$ e $\rho(\mathbf{r})^{\mathrm{EG}}$ correspondem, respectivamente, às densidades do etilenoglicol sobre o substrato, do substrato e do EG, sendo as duas últimas obtidas a partir dos sistemas em suas posições atômicas congeladas no sistema adsorvido. As isosuperfícies para os dois modos de interação do EG com Pt(100) não dopada e dopada (para os dois tipos de substrato MT dopante, nas 1^a e 2^a camadas) junto com o somatório da diferença de densidade de elétrons ao longo do eixo z, $\Delta\rho(z)$, o qual mostra a variação líquida ao longo deste eixo, são mostradas nas Figuras 30 e 31, respectivamente.

Os resultados de $\Delta\rho(\mathbf{r})$ e $\Delta\rho(z)$ mostraram apenas alterações locais na densidade de elétrons, até a camada logo abaixo a da superfície, com contribuições insignificantes das camadas do *bulk*. Estes resultados são consistentes com estudos anteriores sobre álcool, onde a diferença da densidade eletrônica indicou também perturbações locais na densidade em torno da região entre os álcoois e as superfícies metálicas.[167,211] A adsorção do EG com base nos dois de átomos de O adsorvidos mostrou o comportamento distinto dos tipos de interação, representando claramente as características simétricas de cada modo de adsorção, as quais influenciaram nas cargas e propriedades geométricas dos sistemas, como discutidas nas seções anteriores.

A proximidade dos grupos OH com a superfície resulta nos rearranjos locais característicos da densidade eletrônica.[211] No geral, houve uma depleção de carga nos átomos de H, no entanto, para as configurações de adsorção com um O, os átomos de H mais distantes da superfície quase não sofreram pertubação na densidade de carga e as ligações que mais se enfraqueceram (onde houve os maiores estiramentos) envolveram espécies mais próximas das superfícies, as quais tiveram frequentemente depleções de carga. Apesar de todas as ligações C−C sofrerem estiramento (ver Apêndice), as maiores depleções de carga para este eixo foram obtidas para as configurações que interagiram através de um átomo de O, como mostradas pelas isosuperfícies, devido as posições dos átomos de O que se ligam à superfície, os quais estão mais perto dos substratos e afetaram levemente a distribuição de cargas.

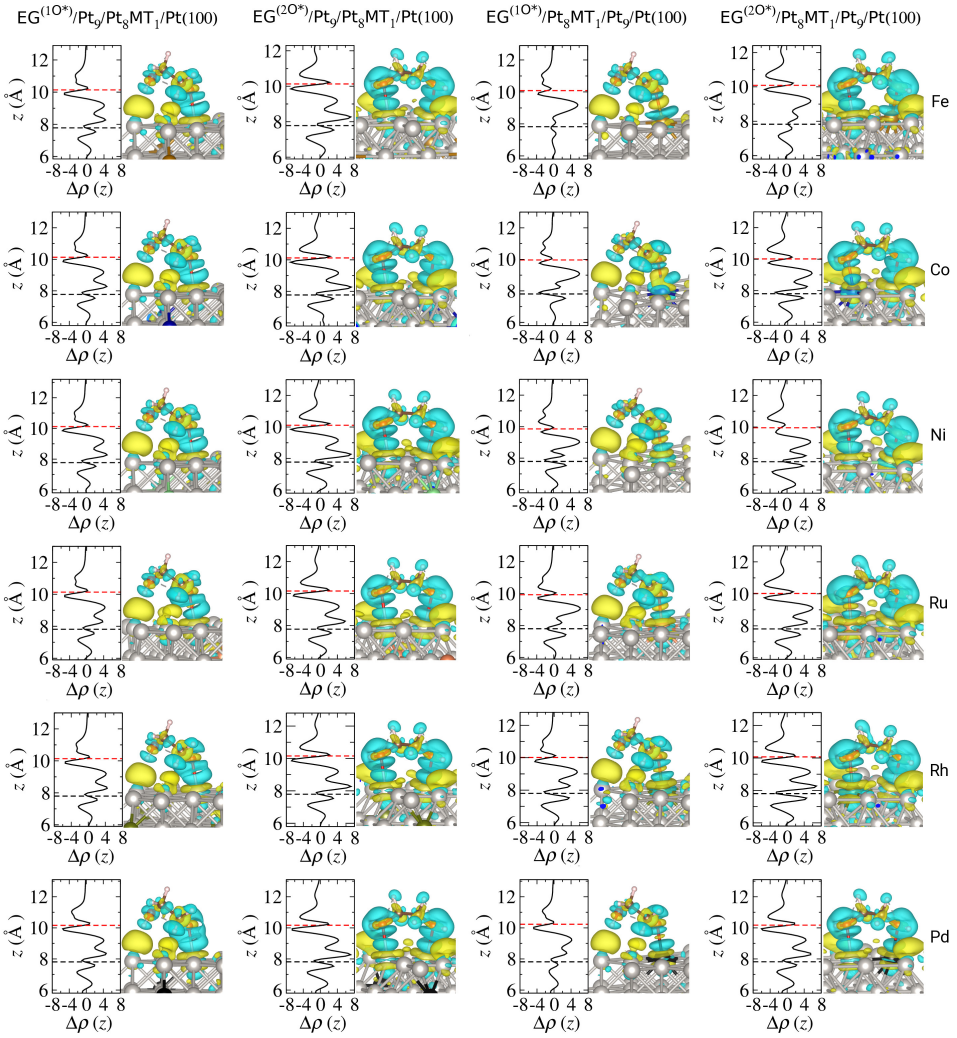


Figura 31: Diferenças da densidade eletrônica para as configurações de adsorção mais estáveis com um (1O*) e dois (2O*) átomos de O adsorvidos sobre os dois tipos de substratos. Os gráficos ao lado mostram a integração nos planos perpendicular à direção z das diferenças da densidade eletrônica, $\Delta\rho(z)$.

5 CONCLUSÃO

Com relação aos sistemas isolados, observou-se que a polarização de cargas nas moléculas de álcoois se dá em torno das ligações C−O e O−H, por conta da maior eletronegatividade do átomo de oxigênio. Além disso, o aumento na cadeia carbônica e números de grupos OH, resultam na possibilidade de diferente isômeros conformacionais, como os dois do etanol (*gauche ou anti*) e os dez do etilenoglicol estudados aqui, tal como encontrado na literatura. Os clusters atômicos apresentaram propriedades físico-químicas em concordância com resultados prévios, indicando que a correção de van der Waals não alterou as propriedades energéticas, eletrônicas e estruturais dos MT_{15}, o que também era esperado, pois esse tipo de correção é crucial em sistemas dominados por interações de longo alcance. E para a superfíceis de (Pt100), a dopagem substitucional seguiu a tendência encontrada de energias de segregação para superfícies abertas de platina, de modo que os átomos dopantes de Fe, Co, Ni, Ru, Rh tenderam a ocupar sítios na camada abaixo da superfície, enquanto o átomo de Pd, preferencialmente, ocupou uma posição atômica na superfície. Essa dopagem causou uma pequena redistribuição nas cargas no *slab*, principalmente, dos átomos de Pt próximos ao dopante, contudo, isso não teve mudanças significativas nas propriedades de superfície limpa como na função trabalho, a qual fornece informação sobre a estabilidade das superfícies.

Com relação aos estudos de adsorção, todos os álcoois interagiram, preferencialmente, via o átomo de O, o qual apresenta um carga parcialmente negativa. Quando adsorvidos sobre um átomo de MT, formando a ligação O−MT, deixa o átomo de MT menos positivo ou negativo. No caso dos *clusters*, as cargas efetivas nas moléculas de álcoois após a adsorção foram positivas, indicando transferência de carga da molécula para os MT_{15}, exceto para a molécula de etilenoglicol sobre os MT menos eletronegativos (1,8-1,9), onde a carga efetiva na molécula foi negativa, indicando assim, que o aumento do número de átomo de O na molécula, altera o sentido da transferência de carga nos pequenos *clusters* formados por TM mais eletropositivo.

No caso de superfícies de Pt(100) dopadas, apesar da dopagem não causar mudanças significativas nas propriedades da Pt(100), ela introduz uma mudança na magnitude da adsorção do etilenoglicol. A interação é mais intensa para o MT dopante na superfície e para a adsorção via dois átomos de O. Devido à adsorção, a maior mudança nos comprimentos de ligação ocorre para a ligação O−H, a qual corresponde a um alongamento desta ligação em até 3 %. A intensidade da adsorção é um fator importante, pois a molécula de álcool precisa entrar em contato com os sítios catalíticos para iniciar o processo de oxidação, porém a interação não deve ser muito forte para impedir que o sítio fique ocupado e, portanto, indisponível para uma nova molécula

se aproximar. A partir deste trabalho, pode ser sugerido que a quebra na molécula deva começar nas ligações O−H (onde ocorre um estiramento) ou C−H (onde ocorre depleção de carga, mostrada a partir da análise de diferença da densidade eletrônica).

REFERÊNCIAS

1 WAN, N. High performance direct methanol fuel cell with thin electrolyte membrane. *Journal of Power Sources*, Elsevier BV, v. 354, p. 167–171, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.04.037>.

2 GOOR, M.; MENKIN, S.; PELED, E. High power direct methanol fuel cell for mobility and portable applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, Elsevier BV, v. 44, n. 5, p. 3138–3143, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.019>.

3 AZAM, A.; LEE, S.; MASDAR, M.; ZAINOODIN, A.; KAMARUDIN, S. Parametric study on direct ethanol fuel cell (DEFC) performance and fuel crossover. *International Journal of Hydrogen Energy*, Elsevier BV, v. 44, n. 16, p. 8566–8574, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.08.121>.

4 WNUK, P.; JURCZAKOWSKI, R.; LEWERA, A. Electrochemical characterization of low-temperature direct ethanol fuel cells using direct and alternate current methods. Springer Science and Business Media LLC, v. 11, n. 2, p. 121–132, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12678-019-00559-w>.

5 PAN, Z.; HUANG, B.; AN, L. Performance of a hybrid direct ethylene glycol fuel cell. Wiley, v. 43, n. 7, p. 2583–2591, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/er.4176>.

6 PAN, Z.; BI, Y.; AN, L. Performance characteristics of a passive direct ethylene glycol fuel cell with hydrogen peroxide as oxidant. *Applied Energy*, Elsevier BV, v. 250, p. 846–854, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.05.072>.

7 LAI, S. C. S.; LEBEDEVA, N. P.; HOUSMANS, T. H. M.; KOPER, M. T. M. Mechanisms of carbon monoxide and methanol oxidation at single-crystal electrodes. *Topics in Catalysis*, Springer Nature, v. 46, n. 3-4, p. 320–333, 2007. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s11244-007-9010-y>.

8 LAI, Q.-Z.; YIN, G.-P.; WANG, Z.-B.; DU, C.-Y.; ZUO, P.-J.; CHENG, X.-Q. Influence of methanol crossover on the fuel utilization of passive direct methanol fuel cell. *Fuel Cells*, Wiley Online Library, v. 8, n. 6, p. 399–403, 2008. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/fuce.200700066>.

9 MATSUOKA, K.; IRIYAMA, Y.; ABE, T.; MATSUOKA, M.; OGUMI, Z. Electro-oxidation of methanol and ethylene glycol on platinum in alkaline solution: Poisoning effects and product analysis. *ElectrochimActa*, Elsevier BV, v. 51, n. 6, p. 1085–1090, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.06.002>.

10 BERGAMASKI, K.; PINHEIRO, A. L. N.; TEIXEIRA-NETO, E.; NART, F. C. Nanoparticle size effects on methanol electrochemical oxidation on carbon supported platinum catalysts. *The Journal of Physical Chemistry B*, American Chemical Society (ACS), v. 110, n. 39, p. 19271–19279, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp063337h>.

11 SILVA, J. C. M.; NTAIS, S.; RAJARAMAN, V.; TEIXEIRA-NETO, É.; TEIXEIRA-NETO, Â. A.; NETO, A. O.; ANTONIASSI, R. M.; SPINACÉ, E. V.; BARANOVA, E. A.

The catalytic activity of pt:ru nanoparticles for ethylene glycol and ethanol electrooxidation in a direct alcohol fuel cell. Springer Science and Business Media LLC, v. 10, n. 3, p. 203–213, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12678-019-00515-8>.

12 SEMINOVSKI, Y.; TERESHCHUK, P.; KIEJNA, A.; DA SILVA, J. L. F. The role of the cationic Pt sites in the adsorption properties of water and ethanol on the Pt_4/Pt(111) and Pt_4/CeO_2(111) substrates: A density functional theory investigation. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics Publishing, v. 145, n. 12, p. 124709, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4963162>.

13 VERGA, L. G.; RUSSELL, A. E.; SKYLARIS, C.-K. Ethanol, o, and CO adsorption on pt nanoparticles: Effects of nanoparticle size and graphene support. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 20, n. 40, p. 25918–25930, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c8cp04798g>.

14 VAN DER NIET, M.; DEN DUNNEN, A.; JUURLINK, L.; KOPER, M. Co-adsorption of o and h2o on nanostructured platinum surfaces: Does OH form at steps? *Angewandte Chemie International Edition*, Wiley, v. 49, n. 37, p. 6572–6575, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/anie.201002124>.

15 SERRALLACH, A.; MEYER, R.; GüNTHARD, H. Methanol and deuterated species: Infrared data, valence force field, rotamers, and conformation. *Journal of Molecular Spectroscopy*, Elsevier BV, v. 52, n. 1, p. 94–129, 1974. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/0022-2852(74)90008-3>.

16 RAN, R.; LI, J.; WANG, G.; LI, Z.; LI, C. Esterification of methacrylic acid with methanol: Process optimization, kinetic modeling, and reactive distillation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, American Chemical Society (ACS), v. 58, n. 6, p. 2135–2145, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b03842>.

17 KHOKARALE, S. G.; MIKKOLA, J.-P. Efficient and catalyst free synthesis of acrylic plastic precursors: Methyl propionate and methyl methacrylate synthesis through reversible CO2 capture. *Green Chemistry*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 21, n. 8, p. 2138–2147, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c9gc00413k>.

18 CHEN, A.; MASEL, R. Direct conversion of methanol to formaldehyde in the absence of oxygen on cu(210). *Surface Science*, Elsevier BV, v. 343, n. 1-2, p. 17–23, 1995. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/0039-6028(95)00649-4>.

19 MARCINKOWSKI, M. D.; YUK, S. F.; DOUDIN, N.; SMITH, R. S.; NGUYEN, M.-T.; KAY, B. D.; GLEZAKOU, V.-A.; ROUSSEAU, R.; DOHNÁLEK, Z. Low-temperature oxidation of methanol to formaldehyde on a model single-atom catalyst: Pd atoms on fe3o4(001). *ACS Catalysis*, American Chemical Society (ACS), v. 9, n. 12, p. 10977–10982, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b03891>.

20 FAROBIE, O.; YANAGIDA, T.; MATSUMURA, Y. New approach of catalyst-free biodiesel production from canola oil in supercritical tert-butyl methyl ether (MTBE). *Fuel*, Elsevier BV, v. 135, p. 172–181, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.06.049>.

21 FAROBIE, O.; MATSUMURA, Y. A comparative study of biodiesel production using methanol, ethanol, and tert-butyl methyl ether (MTBE) under supercritical conditions.

Bioresource Technology, Elsevier BV, v. 191, p. 306–311, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.04.102>.

22 GEERTS, J.; HOEBINK, J.; WIELE, K. van der. Methanol from natural gas. proven and new technologies. *Catalysis Today*, Elsevier BV, v. 6, n. 4, p. 613–620, 1990. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/0920-5861(90)85059-w>.

23 LANGE, J.-P. Methanol synthesis: A short review of technology improvements. *Catalysis Today*, Elsevier BV, v. 64, n. 1-2, p. 3–8, 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/s0920-5861(00)00503-4>.

24 CHMIELNIAK, T.; SCIAZKO, M. Co-gasification of biomass and coal for methanol synthesis. *Applied Energy*, Elsevier BV, v. 74, n. 3-4, p. 393–403, 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/s0306-2619(02)00184-8>.

25 BARNES, A. J.; HALLAM, H. E. Infra-red cryogenic studies. part 5.—ethanol and ethanol-d argon matrices. *Transactions of the Faraday Society*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 66, n. 0, p. 1932–1940, 1970. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/tf9706601932>.

26 SHAW, R. A.; WIESER, H.; DUTLER, R.; RAUK, A. Vibrational optical activity of (s)-1-d-ethanol. *Journal of the American Chemical Society*, American Chemical Society (ACS), v. 112, n. 14, p. 5401–5410, 1990. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja00170a002>.

27 WEIBEL, J. D.; JACKELS, C. F.; SWOFFORD, R. L. Experimental and ab initio investigation of the o–h overtone vibration in ethanol. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 117, n. 9, p. 4245–4254, 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.1496472>.

28 GUI, M. M.; LEE, K. T.; BHATIA, S. Supercritical ethanol technology for the production of biodiesel: Process optimization studies. *The Journal of Supercritical Fluids*, Elsevier BV, v. 49, n. 2, p. 286–292, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2008.12.014>.

29 HOU, T.; YU, B.; ZHANG, S.; XU, T.; WANG, D.; CAI, W. Hydrogen production from ethanol steam reforming over Rh/CeO_2 catalyst. *Catalysis Communications*, Elsevier BV, v. 58, p. 137–140, 2015. ISSN 1566-7367. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2014.09.020>.

30 SHARMA, Y. C.; KUMAR, A.; PRASAD, R.; UPADHYAY, S. N. Ethanol steam reforming for hydrogen production: Latest and effective catalyst modification strategies to minimize carbonaceous deactivation. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, Elsevier BV, v. 74, p. 89–103, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.02.049>.

31 KUSZEWSKI, H. Experimental investigation of the autoignition properties of ethanol–biodiesel fuel blends. *Fuel*, Elsevier BV, v. 235, p. 1301–1308, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.146>.

32 KATADA, N.; ISEKI, Y.; SHICHI, A.; FUJITA, N.; ISHINO, I.; OSAKI, K.; TORIKAI, T.; NIWA, M. Production of ethanol by vapor phase hydration of ethene over tungsta monolayer catalyst loaded on titania. *Applied Catalysis A*, Elsevier BV, v. 349, n. 1-2, p. 55–61, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.07.005>.

33 TAGHIZADEH-ALISARAEI, A.; MOTEVALI, A.; GHOBADIAN, B. Ethanol production from date wastes: Adapted technologies, challenges, and global potential. *Renewable Energy*, Elsevier BV, v. 143, p. 1094–1110, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.05.048>.

34 CRAMER, C. J.; TRUHLAR, D. G. Quantum chemical conformational analysis of 1,2-ethanediol: Correlation and solvation effects on the tendency to form internal hydrogen bonds in the gas phase and in aqueous solution. *Journal of the American Chemical Society*, v. 116, p. 3892–3900, 1994.

35 TEPPEN, B. J.; CAO, M.; FREY, R. F.; ALSENOY, C. van; MILLER, D. M.; SCHÄFER, L. An investigation into intramolecular hydrogen bonding: Impact of basis set and electron correlation on the *Ab Initio* conformational analysis of 1,2-ethanediol and 1,2,3-propanetriol. *Journal of Molecular Structure*: THEOCHEM, Elsevier BV, v. 314, n. 1-2, p. 169–190, 1994. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/0166-1280(94)03809-Y>.

36 AN, L.; CHEN, R. Recent progress in alkaline direct ethylene glycol fuel cells for sustainable energy production. *Journal of Power Sources*, Elsevier BV, v. 329, p. 484–501, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.08.105>.

37 CURME, G. O.; YOUNG, C. O. Ethylene glycol. American Chemical Society (ACS), v. 17, n. 11, p. 1117–1120, 1925. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ie50191a006>.

38 IZADI, F.; RANJBARZADEH, R.; KALBASI, R.; AFRAND, M. A new experimental correlation for non-newtonian behavior of COOH-DWCNTs/antifreeze nanofluid. *Physica E*, Elsevier BV, v. 98, p. 83–89, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.physe.2017.12.031>.

39 YUE, H.; ZHAO, Y.; MA, X.; GONG, J. Ethylene glycol: Properties, synthesis, and applications. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 41, n. 11, p. 4218, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c2cs15359a>.

40 SCHNAIDT, J.; HEINEN, M.; JUSYS, Z.; BEHM, R. J. Oxidation of the partly oxidized ethylene glycol oxidation products glycolaldehyde, glyoxal, glycolic acid, glyoxylic acid, and oxalic acid on pt electrodes: A combined ATR-FTIRS and DEMS spectroelectrochemical study. *The Journal of Physical Chemistry C*, American Chemical Society (ACS), v. 117, n. 24, p. 12689–12701, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp402986z>.

41 ZHENG, M.-Y.; WANG, A.-Q.; JI, N.; PANG, J.-F.; WANG, X.-D.; ZHANG, T. Transition metal-tungsten bimetallic catalysts for the conversion of cellulose into ethylene glycol. *ChemSusChem*, v. 3, p. 63–66, 2010.

42 PANG, J.; ZHENG, M.; SUN, R.; WANG, A.; WANG, X.; ZHANG, T. Synthesis of ethylene glycol and terephthalic acid from biomass for producing PET. *Green Chemistry*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 18, n. 2, p. 342–359, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c5gc01771h>.

43 ISLAM, M. A.; HADADI, N.; ATAMAN, M.; HATZIMANIKATIS, V.; STEPHANOPOULOS, G. Exploring biochemical pathways for mono-ethylene glycol (MEG) synthesis from synthesis gas. Elsevier BV, v. 41, p. 173–181, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ymben.2017.04.005>.

44 WEI, R.; YAN, C.; YANG, A.; SHEN, W.; LI, J. Improved process design and optimization of 200 kt/a ethylene glycol production using coal-based syngas. Elsevier BV, v. 132, p. 551–563, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.02.006>.

45 SHVETS, V.; KOZLOVSKIY, R.; KOZLOVSKIY, I.; MAKAROV, M.; SUCHKOV, J.; KOUSTOV, A. The cause and quantitative description of catalyst deactivation in the ethylene oxide hydration process. Elsevier BV, v. 107, n. 1-3, p. 199–204, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2004.12.029>.

46 KAWABE, K. Development of highly selective process for mono-ethylene glycol production from ethylene oxide via ethylene carbonate using phosphonium salt catalyst. *Catalysis Surveys from Asia*, Springer Science and Business Media LLC, v. 14, n. 3-4, p. 111–115, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10563-010-9094-4>.

47 ONG, B.; KAMARUDIN, S.; BASRI, S. Direct liquid fuel cells: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, Elsevier BV, v. 42, n. 15, p. 10142–10157, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.01.117>.

48 LAMY, C.; BELGSIR, E. M.; LÉGER, J.-M. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 31, p. 799–809, 2001.

49 HARUTA, M.; KOBAYASHI, T.; SANO, H.; YAMADA, N. Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0 °C. *Chemistry Letters*, Chemical Society of Japan, v. 16, n. 2, p. 405–408, 1987. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1246/cl.1987.405>.

50 HARUTA, M. Size- and support-dependency in the catalysis of gold. *Catalysis Today*, Elsevier BV, v. 36, n. 1, p. 153–166, 1997. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/S0920-5861(96)00208-8>.

51 HAMMER, B.; NØRSKOV, J. K. Why gold is the noblest of all the metals. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 376, n. 6537, p. 238–240, 1995. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/376238a0>.

52 LAMY, C.; LIMA, A.; LERHUN, V.; DELIME, F.; COUNTANCEAU, C.; LÉGER, J.-M. *Journal of Power Sources*, v. 105, p. 283–296, 2002.

53 LIU, L.; CORMA, A. Metal catalysts for heterogeneous catalysis: From single atoms to nanoclusters and nanoparticles. *Chemical Reviews*, American Chemical Society (ACS), v. 118, n. 10, p. 4981–5079, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00776>.

54 SUDHEESHKUMAR, V.; SULAIMAN, K. O.; SCOTT, R. W. J. Activation of atom-precise clusters for catalysis. *Nanoscale Advances*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 2, n. 1, p. 55–69, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c9na00549h>.

55 XIAO, Q.; KROTKOV, R. V.; TUOMINEN, M. T. Simulations of nanomagnet clusters with perpendicular uniaxial anisotropy for multilevel data storage. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing, v. 99, n. 8, p. 08G305, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.2165128>.

56 MARTINS, M.; WURTH, W. Magnetic properties of supported metal atoms and clusters. *Journal of Physics*: condensed matter, IOP Publishing, v. 28, n. 50, p. 503002, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/50/503002>.

57 YONG, Y.; LI, X.; ZHOU, Q.; SU, X.; LI, T.; CUI, H.; LV, S. Adsorption of gas molecules on gd@aun (n = 14, 15) clusters and their implication for molecule sensors. *RSC Advances*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 6, n. 32, p. 26809–26816, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c6ra01136e>.

58 YONG, Y.; SU, X.; ZHOU, Q.; KUANG, Y.; LI, X. The zn12o12 cluster-assembled nanowires as a highly sensitive and selective gas sensor for NO and NO2. *Scientific Reports*, Springer Science and Business Media LLC, v. 7, n. 1, p. 1–12, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41598-017-17673-8>.

59 TAYLOR, K. J.; PETTIETTE-HALL, C. L.; CHESHNOVSKY, O.; SMALLEY, R. E. Ultraviolet photoelectron spectra of coinage metal clusters. *The Journal of Chemical Physics*, v. 96, p. 3319–3329, 1992.

60 HVOLBÆK, B.; JANSSENS, T. V. W.; CLAUSEN, B. S.; FALSIG, H.; CHRISTENSEN, C. H.; NØRSKOV, J. K. Catalytic Activity of Au Nanoparticles. *Nano Today*, Elsevier BV, v. 2, n. 4, p. 14–18, 2007. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/S1748-0132(07)70113-5>.

61 ZHAO, J.; JIN, R. Heterogeneous catalysis by gold and gold-based bimetal nanoclusters. *Nano Today*, Elsevier BV, v. 18, p. 86–102, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2017.12.009>.

62 TAYLOR, K. J.; JIN, C.; CONCEICAO, J.; WANG, L.-S.; CHESHNOVSKY, O.; JOHNSON, B. R.; NORDLANDER, P. J.; SMALLEY, R. E. Vibrational autodetachment spectroscopy of au-6 : Image-charge-bound states of a gold ring. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 93, n. 10, p. 7515–7518, 1990. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.459378>.

63 KAIMING, D.; JINLONG, Y.; CHUANYUN, X.; KELIN, W. Magnetic properties of m_{13} clusters (m = y, zr, nb, mo, and tc). *Physical Review B*, v. 54, p. 11907, 1996.

64 KUMAR, V.; KAWAZOE, Y. Magnetism in clusters of non-magnetic elements: Pd, Rh, and Ru. *European Physical Journal D*, Springer Science and Business Media LLC, v. 24, n. 1-3, p. 81–84, 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.1140/epjd/e2003-00193-6>.

65 COX, A. J.; LOUDERBACK, J. G.; APSEL, S. E.; BLOOMFIELD, L. A. Magnetism in 4*d*-transition metal clusters. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 49, n. 17, p. 12295–12298, 1994. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.49.12295>.

66 CHIEN, C.-H.; BLAISTEN-BAROJAS, E.; PEDERSON, M. R. Magnetic and electronic properties of rhodium clusters. American Physical Society (APS), v. 58, n. 3, p. 2196–2202, 1998. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/physreva.58.2196>.

67 AGUILERA-GRANJA, F.; VEGA, A.; ROGAN, J.; ORELLANA, W.; GARCÍA, G. Magnetic properties of Pd atomic clusters from different theoretical approaches. *European Physical Journal D*, Springer Nature, v. 44, n. 1, p. 125–131, 2007.

68 JIN, S.; XU, F.; DU, W.; KANG, X.; CHEN, S.; ZHANG, J.; LI, X.; HU, D.; WANG, S.; ZHU, M. Isomerism in au–ag alloy nanoclusters: Structure determination and enantioseparation of [au9ag12(SR)4(dppm)6x6]3. *Inorganic Chemistry*, American Chemical Society (ACS), v. 57, n. 9, p. 5114–5119, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00183>.

69 HARDING, D.; MACKENZIE, S. R.; WALSH, T. R. Structural isomers and reactivity for rh_6 and rh_6^+. *The Journal of Physical Chemistry B*, American Chemical Society (ACS), v. 110, p. 18272–18277, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp062603o>.

70 THOMAS, J. M.; HARRIS, K. D. M. Some of tomorrow's catalysts for processing renewable and non-renewable feedstocks, diminishing anthropogenic carbon dioxide and increasing the production of energy. *Energy & Environmental Science*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 9, n. 3, p. 687–708, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c5ee03461b>.

71 MARTINS, C. A.; IBRAHIM, O. A.; PEI, P.; KJEANG, E. Towards a fuel-flexible direct alcohol microfluidic fuel cell with flow-through porous electrodes: Assessment of methanol, ethylene glycol and glycerol fuels. *Electrochimica Acta*, Elsevier BV, v. 271, p. 537–543, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.03.197>.

72 LI, Y.; LIU, Q.; SHEN, W. Morphology-dependent nanocatalysis: Metal particles. *Dalton Transactions*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 40, n. 22, p. 5811, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c0dt01404d>.

73 ORTS, J.; FERNANDEZ-VEGA, A.; FELIU, J.; ALDAZ, A.; CLAVILIER, J. Electrochemical oxidation of ethylene glycol on pt single crystal electrodes with basal orientations in acidic medium. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, Elsevier BV, v. 290, n. 1-2, p. 119–133, 1990. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/0022-0728(90)87424-i>.

74 XIA, X.; LIESS, H.-D.; IWASITA, T. Early stages in the oxidation of ethanol at low index single crystal platinum electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Elsevier BV, v. 437, n. 1-2, p. 233–240, 1997. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/s0022-0728(97)00404-x>.

75 MAVRIKAKIS, M.; HAMMER, B.; NØRSKOV, J. K. Effect of strain on the reactivity of metal surfaces. *Physical Review Letters*, American Physical Society (APS), v. 81, n. 13, p. 2819–2822, 1998. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/physrevlett.81.2819>.

76 RUBAN, A.; HAMMER, B.; STOLTZE, P.; SKRIVER, H. L.; NØRSKOV, J. K. Surface electronic structure and reactivity of transition and noble metals. *Journal of Molecular Catalysis A*: chemical, v. 115, p. 421–429, 1997.

77 NØRSKOV, J. K.; ROSSMEISL, J.; LOGADOTTIR, A.; LINDQVIST, L.; KITCHIN, J. R.; BLIGAARD, T.; Jónsson, H. Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 108, p. 17886–17892, 2004.

78 MCBREEN, P.; ERLEY, W.; IBACH, H. The adsorption and decomposition of methanol on fe(110). *Surface Science Letters*, Elsevier BV, v. 133, n. 2-3, p. L469–L474, 1983. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/0167-2584(83)90392-4>.

79 HABERMEHL-ĆWIRZEŃ, K.; LAHTINEN, J.; HAUTOJäRVI, P. Methanol on co(0001): XPS, TDS, WF and LEED results. *Surface Science*, Elsevier BV, v. 598, n. 1-3, p. 128–135, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.susc.2005.08.033>.

80 BARE, S. R.; STROSCIO, J. A.; HO, W. Characterization of the adsorption and decomposition of methanol on ni(110). *Surface Science*, Elsevier BV, v. 150, n. 2, p. 399–418, 1985. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/0039-6028(85)90655-7>.

81 DEMUTH, J.; IBACH, H. Observation of a methoxy species on ni(111) by high-resolution electron energy-loss spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, Elsevier BV, v. 60, n. 3, p. 395–399, 1979. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/0009-2614(79)80596-5>.

82 JOHNSON, S.; MADIX, R. Sulfur induced selectivity changes for methanol decomposition on ni(100). *Surface Science*, Elsevier BV, v. 103, n. 2-3, p. 361–396, 1981. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/0039-6028(81)90271-5>.

83 STEINBACH, F.; SPENGLER, H.-J. Temperature jump method in molecular beam relaxation spectrometry applied to catalytic decomposition of CH3oh on polycrystalline ni foil. *Surface Science*, Elsevier BV, v. 104, n. 1, p. 318–340, 1981. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/0039-6028(81)90138-2>.

84 BOWKER, M.; MADIX, R. XPS, UPS and thermal desorption studies of alcohol adsorption on cu(110). *Surface Science*, Elsevier BV, v. 95, n. 1, p. 190–206, 1980. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/0039-6028(80)90135-1>.

85 SEXTON, B.; HUGHES, A.; AVERY, N. A spectroscopic study of the adsorption and reactions of methanol, formaldehyde and methyl formate on clean and oxygenated cu(110) surfaces. *Surface Science*, Elsevier BV, v. 155, n. 1, p. 366–386, 1985. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/0039-6028(85)90423-6>.

86 RUSSELL, J.; GATES, S.; YATES, J. Reaction of methanol with cu(111) and cu(111) o(ads).

87 CAMPLIN, J.; MCCASH, E. A RAIRS study of methoxy and ethoxy on oxidised cu(100). *Surface Science*, Elsevier BV, v. 360, n. 1-3, p. 229–241, 1996. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/0039-6028(96)00641-3>.

88 MUDALIGE, K.; TRENARY, M. The formation of methoxy from methanol on an oxygen covered cu(100) surface at temperatures of 90-200 k†. *The Journal of Physical Chemistry B*, American Chemical Society (ACS), v. 105, n. 18, p. 3823–3827, 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp003611m>.

89 HRBEK, J.; DEPAOLA, R. A.; HOFFMANN, F. M. The interaction of methanol with ru(001). *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 81, n. 6, p. 2818–2827, 1984. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.447955>.

90 GAZDZICKI, P.; UVDAL, P.; JAKOB, P. Adsorption of intact methanol on ru(0001). *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 130, n. 22, p. 224703, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.3151674>.

91 SOLYMOSI, F.; BERKÓ, A.; TARNÓCZI, T. Adsorption and decomposition of methanol on rh(111) studied by electron energy loss and thermal desorption spectroscopy. *Surface Science*, Elsevier BV, v. 141, n. 2-3, p. 533–548, 1984. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/0039-6028(84)90147-x>.

92 CHRISTMANN, K.; DEMUTH, J. E. The adsorption and reaction of methanol on pd(100). i. chemisorption and condensation. AIP Publishing, v. 76, n. 12, p. 6308–6317, 1982. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.443034>.

93 GATES, J. Methanol adsorption and decomposition on clean and oxygen precovered palladium (111). *Journal of Catalysis*, Elsevier BV, v. 83, n. 2, p. 437–445, 1983. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/0021-9517(83)90068-4>.

94 ZHANG, R.; GELLMAN, A. J. Straight-chain alcohol adsorption of the silver(110) surface. *The Journal of Physical Chemistry*, American Chemical Society (ACS), v. 95, n. 19, p. 7433–7437, 1991. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/j100172a059>.

95 WACHS, I. E.; MADIX, R. J. The oxidation of methanol on a silver (110) catalyst. *Surface Science*, Elsevier BV, v. 76, n. 2, p. 531–558, 1978. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/0039-6028(78)90113-9>.

96 FELTER, T.; WEINBERG, W.; LASTUSHKINA, G.; ZHDAN, P.; BORESKOV, G.; HRBEK, J. The adsorption of methanol on ag(111) and its reaction with preadsorbed oxygen. *Applications of Surface Science*, Elsevier BV, v. 16, n. 3-4, p. 351–364, 1983. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/0378-5963(83)90079-x>.

97 KIZHAKEVARIAM, N.; STUVE, E. Promotion and poisoning of the reaction of methanol on clean and modified platinum (100). *Surface Science*, Elsevier BV, v. 286, n. 3, p. 246–260, 1993. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/0039-6028(93)90409-d>.

98 ATTARD, G.; CHIBANE, K.; EBERT, H.; PARSONS, R. The adsorption and decomposition of methanol on pt(110). *Surface Science*, Elsevier BV, v. 224, n. 1-3, p. 311–326, 1989. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/0039-6028(89)90917-5>.

99 SEXTON, B. A. Methanol decomposition on platinum (111). *Surface Science*, Elsevier BV, v. 102, n. 1, p. 271–281, 1981. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/0039-6028(81)90321-6>.

100 LAZAGA, M. A.; WICKHAM, D. T.; PARKER, D. H.; KASTANAS, G. N.; KOEL, B. E. Reactivity of oxygen adatoms on the au(111) surface. In: *ACS Symposium Series*. American Chemical Society, 1993. p. 90–109. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/bk-1993-0523.ch008>.

101 OUTKA, D. A.; MADIX, R. J. Broensted basicity of atomic oxygen on the gold(110) surface: Reactions with methanol, acetylene, water, and ethylene. *Journal of the American Chemical Society*, American Chemical Society (ACS), v. 109, n. 6, p. 1708–1714, 1987. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja00240a018>.

102 VINOD, C. P.; NIEMANTSVERDRIET, J. W.; NIEUWENHUYS, B. E. Decomposition of methanol on au(310). *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 7, n. 8, p. 1824, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/b500094g>.

103 ZHOU, H.; TAMURA, H.; TAKAMI, S.; KUBO, M.; ZHANPEISOV, N.; MIYAMOTO, A. Adsorption properties of CH3oh on al (111) and fe (100) surfaces: A periodic first-principles investigation. *Japanese Journal of Applied Physics*, IOP Publishing, v. 39, n. Part 1, No. 7B, p. 4275–4278, 2000. Disponível em: <https://doi.org/10.1143/jjap.39.4275>.

104 LUO, W.; ASTHAGIRI, A. Density functional theory study of methanol steam reforming on co(0001) and co(111) surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C*, American Chemical Society (ACS), v. 118, n. 28, p. 15274–15285, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp503177h>.

105 ZHOU, Y.-H.; LV, P.-H.; WANG, G.-C. DFT studies of methanol decomposition on ni(100) surface: Compared with ni(111) surface. *Journal of Molecular Catalysis A*: chemical,

Elsevier BV, v. 258, n. 1-2, p. 203–215, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.04.013>.

106 WANG, G.-C.; ZHOU, Y.-H.; MORIKAWA, Y.; NAKAMURA, J.; CAI, Z.-S.; ZHAO, X.-Z. Kinetic mechanism of methanol decomposition on ni(111) surface: a theoretical study. *The Journal of Physical Chemistry B*, American Chemical Society (ACS), v. 109, n. 25, p. 12431–12442, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp0463969>.

107 ZUO, Z.-J.; WANG, L.; HAN, P.-D.; HUANG, W. Insight into the size effect on methanol decomposition over cu-based catalysts based on density functional theory. *Computational & Theoretical Chemistry*, Elsevier BV, v. 1033, p. 14–22, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2014.01.029>.

108 GOMES, J.; GOMES, J. A DFT study of the methanol oxidation catalyzed by a copper surface. *Surface Science*, Elsevier BV, v. 471, n. 1-3, p. 59–70, 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/s0039-6028(00)00881-5>.

109 MOURA, A. S.; FAJÍN, J. L. C.; PINTO, A. S. S.; MANDADO, M.; CORDEIRO, M. N. D. S. Competitive paths for methanol decomposition on ruthenium: A DFT study. *The Journal of Physical Chemistry C*, American Chemical Society (ACS), v. 119, n. 49, p. 27382–27391, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b06671>.

110 LU, X.; WANG, W.; DENG, Z.; ZHU, H.; WEI, S.; NG, S.-P.; GUO, W.; WU, C.-M. L. Methanol oxidation on ru(0001) for direct methanol fuel cells: Analysis of the competitive reaction mechanism. *RSC Advances*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 6, n. 3, p. 1729–1737, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c5ra21793h>.

111 KOCH, H. P.; KRENN, G.; BAKO, I.; SCHENNACH, R. A reflection absorption infrared spectroscopy and density-functional theory investigation of methanol dehydrogenation on rh(111)v alloy surfaces. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 122, n. 24, p. 244720, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.1944728>.

112 JIANG, R.; GUO, W.; LI, M.; ZHU, H.; ZHAO, L.; LU, X.; SHAN, H. Methanol dehydrogenation on rh(111): A density functional and microkinetic modeling study. *Journal of Molecular Catalysis A*: chemical, Elsevier BV, v. 344, n. 1-2, p. 99–110, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2011.05.007>.

113 ZHANG, M.; WU, X.; YU, Y. A comparative DFT study on the dehydrogenation of methanol on rh(100) and rh(110). *Applied Surface Science*, Elsevier BV, v. 436, p. 268–276, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.12.040>.

114 SCHENNACH, R.; EICHLER, A.; RENDULIC, K. D. Adsorption and desorption of methanol on pd (111) and on a pd/v surface alloy. *The Journal of Physical Chemistry B*, American Chemical Society (ACS), v. 107, n. 11, p. 2552–2558, 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp021841q>.

115 JIANG, R.; GUO, W.; LI, M.; FU, D.; SHAN, H. Density functional investigation of methanol dehydrogenation on pd(111). *The Journal of Physical Chemistry C*, American Chemical Society (ACS), v. 113, n. 10, p. 4188–4197, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp810811b>.

116 DESAI, S. K.; NEUROCK, M.; KOURTAKIS, K. A periodic density functional theory study of the dehydrogenation of methanol over pt(111). *The Journal of Physical Chemistry B*, American Chemical Society (ACS), v. 106, n. 10, p. 2559–2568, 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp0132984>.

117 CHEN, W.-K.; LIU, S.-H.; CAO, M.-J.; YAN, Q.-G.; LU, C.-H. Adsorption and dissociation of methanol on au(1 1 1) surface: A first-principles periodic density functional study. *Journal of Molecular Structure*: THEOCHEM, Elsevier BV, v. 770, n. 1-3, p. 87–91, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.theochem.2006.05.040>.

118 KUA, J.; GODDARD, W. A. Oxidation of methanol on 2nd and 3rd row group VIII transition metals (pt, ir, os, pd, rh, and ru): application to direct methanol fuel cells. *Journal of the American Chemical Society*, American Chemical Society (ACS), v. 121, n. 47, p. 10928–10941, 1999. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja9844074>.

119 BLYHOLDER, G.; NEFF, L. D. Structures of some CxHyO compounds adsorbed on iron1. *The Journal of Physical Chemistry*, American Chemical Society (ACS), v. 70, n. 3, p. 893–900, 1966. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/j100875a046>.

120 KRATOCHWIL, T.; WITTMANN, M.; KüPPERS, J. Adsorption of ethanol on ni(100) surfaces. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, Elsevier BV, v. 64-65, p. 609–617, 1993. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/0368-2048(93)80128-9>.

121 SEXTON, B. A. Surface vibrations of adsorbed intermediates in the reaction of alcohols with cu(100). *Surface Science*, Elsevier BV, v. 88, n. 2-3, p. 299–318, 1979. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/0039-6028(79)90077-3>.

122 WACHS, I. E.; MADIX, R. J. The oxidation of ethanol on cu(110) and ag(110) catalysts. *Applications of Surface Science*, Elsevier BV, v. 1, n. 3, p. 303–328, 1978. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/0378-5963(78)90034-x>.

123 PAPAGEORGOPOULOS, D. C.; GE, Q.; KING, D. A. Synchronous thermal desorption and decomposition of ethanol on rh{111}. *The Journal of Physical Chemistry*, American Chemical Society (ACS), v. 99, p. 17645–17649, 1995. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/j100049a027>.

124 SEXTON, B.; RENDULIC, K.; HUGES, A. Decomposition pathways of c1-c4 alcohols adsorbed on platinum (111). *Surface Science*, Elsevier BV, v. 121, n. 1, p. 181–198, 1982. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/0039-6028(82)90245-x>.

125 LEE, A. F.; GAWTHROPE, D. E.; HART, N. J.; WILSON, K. A fast xps study of the surface chemistry of ethanol over pt{111}. *Surface Science*, Elsevier BV, v. 548, n. 1-3, p. 200–208, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.susc.2003.11.004>.

126 STURM, J.; LEE, C.; BIJKERK, F. Reactions of ethanol on ru(0001). *Surface Science*, Elsevier BV, v. 612, p. 42–47, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.susc.2013.02.009>.

127 BOWKER, M.; HOLROYD, R.; SHARPE, R.; CORNEILLE, J.; FRANCIS, S.; GOODMAN, D. Molecular beam studies of ethanol oxidation on pd(110). *Surface Science*, Elsevier BV, v. 370, n. 2-3, p. 113–124, 1997. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/s0039-6028(96)00959-4>.

128 SHEKHAR, R.; BARTEAU, M. A. Structure sensitivity of alcohol reactions on (110) and (111) palladium surfaces. *Catalysis Letters*, Springer Science and Business Media LLC, v. 31, n. 2-3, p. 221–237, 1995. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/bf00808835>.

129 WESTSTRATE, C. J.; LUDWIG, W.; BAKKER, J. W.; GLUHOI, A. C.; NIEUWENHUYS, B. E. Ethanol adsorption, decomposition and oxidation on Ir(111): A high resolution XPS study. *ChemPhysChem*, Wiley-Blackwell, v. 8, n. 6, p. 932–937, 2007. ISSN 1439–7641. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/cphc.200700055>.

130 TERESHCHUK, P.; DA SILVA, J. L. F. Ethanol and water adsorption on close-packed 3*d*, 4*d*, and 5*d* transition-metal surfaces: A density functional theory investigation with van der Waals correction. *The Journal of Physical Chemistry C*, American Chemical Society (ACS), v. 116, n. 46, p. 24695–24705, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/jp308870d>.

131 BOWKER, M.; MADIX, R. XPS, UPS and thermal desorption studies of alcohol adsorption on cu(110). *Surface Science*, Elsevier BV, v. 116, n. 3, p. 549–572, 1982. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/0039-6028(82)90364-8>.

132 MADIX, R.; YAMADA, T.; JOHNSON, S. The modification of surface reactivity by sulfur effects on dehydrogenation of ethanolamine, ethylene glycol, and acetaldehyde on ni(100). *Applications of Surface Science*, Elsevier BV, v. 19, n. 1-4, p. 43–58, 1984. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/0378-5963(84)90052-7>.

133 CAPOTE, A. J.; MADIX, R. J. Carbon-carbon bond activation in the 1, 2-ethanedioxy heterometallacycle by atomic oxygen on ag(110). *Surface Science*, Elsevier BV, v. 214, n. 1-2, p. 276–288, 1989. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/0039-6028(89)90423-8>.

134 FAN, Y.-J.; ZHOU, Z.-Y.; ZHEN, C.-H.; FAN, C.-J.; SUN, S.-G. Kinetics of dissociative adsorption of ethylene glycol on pt(1 0 0) electrode surface in sulfuric acid solutions. *Electrochimica Acta*, Elsevier BV, v. 49, n. 26, p. 4659–4666, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.05.020>.

135 OZAWA, N.; CHIEDA, S.; HIGUCHI, Y.; TAKEGUCHI, T.; YAMAUCHI, M.; KUBO, M. First-principles calculation of activity and selectivity of the partial oxidation of ethylene flycol on fe(001), co(0001), and ni(111). *Journal of Catalysis*, Elsevier BV, v. 361, p. 361–369, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.03.017>.

136 KANDOI, S.; GREELEY, J.; SIMONETTI, D.; SHABAKER, J.; DUMESIC, J. A.; MAVRIKAKIS, M. Reaction kinetics of ethylene glycol reforming over platinum in the vapor versus aqueous phases. *The Journal of Physical Chemistry C*, American Chemical Society (ACS), v. 115, n. 4, p. 961–971, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp104136s>.

137 GU, X.-K.; LIU, B.; GREELEY, J. First-principles study of structure sensitivity of ethylene glycol conversion on platinum. *ACS Catalysis*, American Chemical Society (ACS), v. 5, n. 4, p. 2623–2631, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cs5019088>.

138 SALCICCIOLI, M.; YU, W.; BARTEAU, M. A.; CHEN, J. G.; VLACHOS, D. G. Differentiation of o–h and c–h bond scission mechanisms of ethylene glycol on pt and

ni/pt using theory and isotopic labeling experiments. *Journal of the American Chemical Society*, American Chemical Society (ACS), v. 133, n. 20, p. 7996–8004, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja201801t>.

139 LV, C.-Q.; YANG, B.; PANG, X.-Y.; WANG, G.-C. Reaction mechanism of ethylene glycol decomposition on pt model catalysts: A density functional theory study. *Applied Surface Science*, Elsevier BV, v. 390, p. 1015–1022, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.025>.

140 GEADA, I. L.; RAMEZANI-DAKHEL, H.; JAMIL, T.; SULPIZI, M.; HEINZ, H. Insight into induced charges at metal surfaces and biointerfaces using a polarizable lennard–jones potential. *Nature Communications*, Springer Science and Business Media LLC, v. 9, n. 1, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41467-018-03137-8>.

141 FENG, J.; PANDEY, R. B.; BERRY, R. J.; FARMER, B. L.; NAIK, R. R.; HEINZ, H. Adsorption mechanism of single amino acid and surfactant molecules to au {111} surfaces in aqueous solution: Design rules for metal-binding molecules. *Soft Matter*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 7, n. 5, p. 2113, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c0sm01118e>.

142 KOPER, M. T.; SANTEN, R. A. van. Interaction of H, O and OH with metal surfaces. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Elsevier BV, v. 472, n. 2, p. 126–136, 1999. ISSN 1572–6657. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0728(99)00291-0>.

143 ZIBORDI-BESSE, L.; TERESHCHUK, P.; CHAVES, A. S.; DA SILVA, J. L. F. Ethanol and water adsorption on transition-metal 13-atom clusters: A density functional theory investigation within van der Waals corrections. *The Journal of Physical Chemistry A*, American Chemical Society, v. 120, n. 24, p. 4231–4240, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpca.6b03467>.

144 NILSSON, A.; PETTERSSON, L. G. Adsorbate electronic structure and bonding on metal surfaces. In: *Chemical Bonding at Surfaces and Interfaces*. Elsevier, 2008. p. 57–142. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/b978-044452837-7.50003-4>.

145 BANDARENKA, A. S.; KOPER, M. T. Structural and electronic effects in heterogeneous electrocatalysis: Toward a rational design of electrocatalysts. *Journal of Catalysis*, Elsevier BV, v. 308, p. 11–24, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.05.006>.

146 KOHANOFF, J. *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules*. Cambridge University Press, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1017/cbo9780511755613>.

147 GIUSTINO, F. *Materials Modelling Using Density Functional Theory: Properties and Predictions*. [S.l.]: Oxford University Press, 2014.

148 BORN, M.; OPPENHEIMER, J. R. *Annals of Physics*, v. 84, p. 457, 1927.

149 THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Cambridge University Press (CUP), v. 23, n. 5, p. 542–548, 1927. Disponível em: <https://doi.org/10.1017/s0305004100011683>.

150 FERMI, E. Eine statistische methode zur bestimmung einiger eigenschaften des atoms und ihre anwendung auf die theorie des periodischen systems der elemente. *Zeitschrift für Physik*, Springer Science and Business Media LLC, v. 48, n. 1-2, p. 73–79, 1928. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/bf01351576>.

151 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, American Physical Society, v. 136, n. 3B, p. B864–B871, 1964. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.

152 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, American Physical Society, v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, 1965. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.

153 DIRAC, P. A. M. Note on exchange phenomena in the thomas atom. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Cambridge University Press (CUP), v. 26, n. 3, p. 376–385, 1930. Disponível em: <https://doi.org/10.1017/s0305004100016108>.

154 BARTH, U. von; HEDIN, L. A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i. *Journal of Physics C*: solid state physics, IOP Publishing, v. 5, n. 13, p. 1629–1642, 1972. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/0022-3719/5/13/012>.

155 VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of Physics*, v. 58, p. 1200, 1980.

156 PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 23, n. 10, p. 5048–5079, 1981. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.23.5048>.

157 PERDEW, J. P.; WANG, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 45, n. 23, p. 13244–13249, 1992. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.45.13244>.

158 CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. *Physical Review Letters*, v. 45, p. 566, 1980.

159 PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, American Physical Society, v. 77, n. 18, p. 3865–3868, 1996. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.

160 LIEB, E. H.; OXFORD, S. Improved lower bound on the indirect coulomb energy. *International Journal of Quantum Chemistry*, Wiley, v. 19, n. 3, p. 427–439, 1981. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/qua.560190306>.

161 GRIMME, S. Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections. *Journal of Computational Chemistry*, Wiley-Blackwell, v. 25, n. 12, p. 1463–1473, 2004. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/jcc.20078>.

162 ____. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of Computational Chemistry*, Wiley-Blackwell, v. 27, n. 15, p. 1787–1799, 2006. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/jcc.20495>.

163 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. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 132, n. 15, p. 154104, 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3382344>.

164 TKATCHENKO, A.; SCHEFFLER, M. Accurate molecular van der Waals interactions from ground-state electron density and free-atom reference data. *Physical Review Letters*, American Physical Society, v. 102, n. 7, p. 073005, 2009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.073005>.

165 TKATCHENKO, A.; DISTASIO, R. A.; CAR, R.; SCHEFFLER, M. Accurate and efficient method for many-body van der Waals interactions. *Physical Review Letters*, American Physical Society, v. 108, n. 23, p. 236402, 2012. ISSN 1079-7114. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.236402>.

166 FREIRE, R. L. H.; ; GUEDES-SOBRINHO, D.; KIEJNA, A.; DA SILVA, J. L. F. Comparison of the performance of van der waals dispersion functionals in the description of water and ethanol on metal surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C*, American Chemical Society, v. 122, p. 1577–1588, 2018.

167 COSTA-AMARAL, R.; SILVA, J. L. F. D. The adsorption of alcohols on strained $pt_3ni(111)$ substrates: A density functional investigation within the d3 van der waals correction. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 20, n. 37, p. 24210–24221, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c8cp02874e>.

168 REIMERS, J. R.; LI, M.; WAN, D.; GOULD, T.; FORD, M. J. Surface adsorption. In: *Non-Covalent Interactions in Quantum Chemistry and Physics*. Elsevier, 2017. p. 387–416. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-809835-6.00015-3>.

169 RECKIEN, W.; JANETZKO, F.; PEINTINGER, M. F.; BREDOW, T. Implementation of empirical dispersion corrections to density functional theory for periodic systems. *Journal of Computational Chemistry*, Wiley-Blackwell, v. 33, n. 25, p. 2023–2031, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/jcc.23037>.

170 BALDERESCHI, A. Mean-value point in the brillouin zone. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 7, n. 12, p. 5212–5215, 1973. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/physrevb.7.5212>.

171 MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 13, p. 5188–5192, 1976. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.13.5188>.

172 CHADI, D. J.; COHEN, M. L. Special points in the brillouin zone. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 8, n. 12, p. 5747–5753, 1973. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/physrevb.8.5747>.

173 EVARESTOV, R. A.; SMIRNOV, V. P. Special points of the brillouin zone and their use in the solid state theory. *Physica Status Solidi (b)*, Wiley, v. 119, n. 1, p. 9–40, 1983. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/pssb.2221190102>.

174 BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 50, n. 24, p. 17953–17979, 1994. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>.

175 SLATER, J. C. Wave functions in a periodic potential. *Physical Review*, American Physical Society (APS), v. 51, n. 10, p. 846–851, 1937. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/physrev.51.846>.

176 CHAVES, A. S.; PIOTROWSKI, M. J.; DA SILVA, J. L. F. Evolution of the structural, energetic, and electronic properties of the 3*d*, 4*d*, and 5*d* transition-metal clusters (30 TM_n systems for $n = 2 - 15$): A density functional theory investigation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 19, n. 23, p. 15484–15502, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c7cp02240a>.

177 POPHRISTIC, V.; GOODMAN, L. Origin of staggered conformational preference in methanol. *The Journal of Physical Chemistry A*, American Chemical Society (ACS), v. 106, n. 8, p. 1642–1646, 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp014287d>.

178 VENKATESWARLU, P.; GORDY, W. Methyl alcohol. II. molecular structure. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 23, n. 7, p. 1200–1202, 1955. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.1742240>.

179 SCHEINER, S.; SEYBOLD, P. G. Quantum chemical analysis of the energetics of the anti and gauche conformers of ethanol. Springer Science and Business Media LLC, v. 20, n. 1, p. 43–48, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11224-008-9395-7>.

180 HÄKKINEN, H.; MOSELER, M.; LANDMAN, U. Bonding in Cu, Ag, and Au clusters: Relativistic effects, trends, and surprises. *Physical Review Letters*, American Physical Society, v. 89, n. 3, p. 033401, 2002. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.89.033401>.

181 HÄKKINEN, H.; YOON, B.; LANDMAN, U.; LI, X.; ZHAI, H.-J.; WANG, L.-S. On the electronic and atomic structures of small Au_n^- ($n = 4 - 14$) clusters: A photoelectron spectroscopy and density-functional study. *The Journal of Physical Chemistry A*, American Chemical Society, v. 107, n. 32, p. 6168–6175, 2003. ISSN 1520-5215. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/jp035437i>.

182 ASSADOLLAHZADEH, B.; SCHWERDTFEGER, P. A systematic search for minimum structures of small gold clusters au[sub n] (n=2–20) and their electronic properties. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 131, n. 6, p. 064306, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.3204488>.

183 PIOTROWSKI, M. J.; PIQUINI, P.; DA SILVA, J. L. F. Density functional theory investigation of 3*d*, 4*d*, and 5*d* 13-atom metal clusters. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 81, n. 15, p. 155446, 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.81.155446>.

184 KITTEL, C. *Introduction to Solid State Physics, 8th Ed.* John Wiley & Sons, Inc., New York, 2004. ISBN 047141526X. Disponível em: <http://www.ebook.de/de/product/4290142/charles_kittel_introduction_to_solid_state_physics.html>.

185 XING, X.; HERMANN, A.; KUANG, X.; JU, M.; LU, C.; JIN, Y.; XIA, X.; MAROULIS, G. Insights into the geometries, electronic and magnetic properties of neutral and charged palladium clusters. *Scientific Reports*, Springer Science and Business Media LLC, v. 6, n. 1, p. 19656, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/srep19656>.

186 ROGAN, J.; GARCÍA, G.; RAMÍREZ, M.; MUÑOZ, V.; VALDIVIA, J. A.; ANDRADE, X.; RAMÍREZ, R.; KIWI, M. The stucture and properties of small pd clusters. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 19, n. 20, p. 205701, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/20/205701>.

187 KUMAR, V.; KAWAZOE, Y. Evolution of atomic and electronic structure of Pt clusters: Planar, layered, pyramidal, cage, cubic, and octahedral growth. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 77, n. 20, p. 205418, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1103%2Fphysrevb.77.205418>.

188 DA SILVA, J. L. F. Effective coordination concept applied for phase change $(GeTe)_m(Sb_2Te_3)_n$ compounds. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing, v. 109, n. 2, p. 023502, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3533422>.

189 PAULING, L. Atomic radii and interatomic distances in metals. *Journal of the American Chemical Society*, American Chemical Society, v. 69, n. 3, p. 542–553, 1947.

190 GOLDSCHMIDT, V. M. Krystallbau und chemische zusammensetzung. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, Wiley, v. 60, n. 5, p. 1263–1296, 1927. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/cber.19270600550>.

191 FEIBELMAN, P. J. Relaxation of hcp(0001) surfaces: A chemical view. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 53, n. 20, p. 13740–13746, 1996.

192 PARK, J.; YU, B. D.; HONG, S. Van der waals density functional theory study for bulk solids with bcc, fcc, and diamond structures. Elsevier BV, v. 15, n. 8, p. 885–891, 2015. ISSN 1567-1739. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cap.2015.03.028>.

193 HAAS, P.; TRAN, F.; BLAHA, P. Calculation of the lattice constant of solids with semilocal functionals. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 79, n. 8, p. 085104, 2009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.79.085104>.

194 HAMMER, B.; NØRSKOV, J. K. Electronic factors determining the reactivity of metal surfaces. *Surface Science*, Elsevier BV, v. 343, n. 3, p. 211–220, 1995. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028(96)80007-0>.

195 WANG, J.; WANG, S.-Q. Surface energy and work function of fcc and bcc crystals: Density functional study. *Surface Science*, v. 630, p. 216–224, 2014.

196 VITOS, L.; RUBAN, A. V.; SKRIVER, H. L.; KOLLÁ, J. The surface energy of metals. *Surface Science*, v. 411, p. 186–202, 1998.

197 SALMERÓN, M.; FERRER, S.; JAZZAR, M.; SOMORJAI, G. A. Photoelectron-spectroscopy study of the electronic structure of au and ag overlayers on pt(100), pt(111) and pt(997) surfaces. *Physical Review B*, v. 28, p. 6758–6765, 1983.

198 SINGH-MILLER, N. E.; MARZARI, N. Surface energies, work functions, and surface relaxations of low-index metallic surfaces from first principles. *Physical Review B*, v. 80, p. 235407, 2009.

199 DAVIES, J.; JACKMAN, T. E.; JACKSON, D. P.; NORTON, P. R. Surface relaxation of the platinum (100)-(1×1) surface at 175 k. *Surface Science*, v. 109, p. 20–28, 1981.

200 STEPANYUK, V. S.; HERGERT, W.; WILDBERGER, K.; ZELLER, R.; DEDERICHS, P. H. Magnetism of 3*d*, 4*d*, and 5*d* transition-metal impurities on pd(001)and pt(001) surfaces. *Physical Review B*, v. 53, p. 2121–2125, 1996.

201 FREIRE, R. L. H.; KIEJNA, A.; DA SILVA, J. L. F. Adsorption of Rh, Pd, Ir, and Pt on the Au(111) and Cu(111) surfaces: A density functional theory investigation. *The Journal of Physical Chemistry C*, American Chemical Society, v. 118, n. 33, p. 19051–19061, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/jp5033228>.

202 KIEJNA, A. Work function of metals. *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*, Elsevier BV, p. 11420, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-409547-2.11420-9>.

203 STAMENKOVIC, V. R.; STRMCNIK, D.; LOPES, P. P.; MARKOVIC, N. M. Energy and fuels from electrochemical interfaces. *Nature Materials*, Springer Science and Business Media LLC, v. 16, n. 1, p. 57–69, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/nmat4738>.

204 ARADHYA, S. V.; FREI, M.; HYBERTSEN, M. S.; VENKATARAMAN, L. Van der waals interactions at metal/organic interfaces at the single-molecule level. *Nature Materials*, Springer Nature, v. 11, n. 10, p. 872–876, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/nmat3403>.

205 YILDIRIM, H.; GREBER, T.; KARA, A. Trends in adsorption characteristics of benzene on transition metal surfaces: Role of surface chemistry and van der waals interactions. *The Journal of Physical Chemistry C*, American Chemical Society (ACS), v. 117, n. 40, p. 20572–20583, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp404487z>.

206 SEILER, T.; SAVINOVA, E.; FRIEDRICH, K.; STIMMING, U. Poisoning of PtRu/c catalysts in the anode of a direct methanol fuel cell: a DEMS study. *Electrochimica Acta*, Elsevier BV, v. 49, n. 22-23, p. 3927–3936, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.01.081>.

207 SANTASALO-AARNIO, A.; TUOMI, S.; JALKANEN, K.; KONTTURI, K.; KALLIO, T. The correlation of electrochemical and fuel cell results for alcohol oxidation in acidic and alkaline media. *Electrochimica Acta*, Elsevier BV, v. 87, p. 730–738, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.09.100>.

208 HABIBI, B.; GHADERI, S. Synthesis, characterization and electrocatalytic activity of co@pt nanoparticles supported on carbon-ceramic substrate for fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, Elsevier BV, v. 40, n. 15, p. 5115–5125, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.02.103>.

209 SONG, S.; ZHOU, W.; LIANG, Z.; CAI, R.; SUN, G.; XIN, Q.; STERGIOPOULOS, V.; TSIAKARAS, P. The effect of methanol and ethanol cross-over on the performance of PtRu/c-based anode DAFCs. *Applied Catalysis B*, Elsevier BV, v. 55, n. 1, p. 65–72, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.05.017>.

210 TERESHCHUK, P.; CHAVES, A. S.; DA SILVA, J. L. F. Glycerol adsorption on platinum surfaces: A density functional theory investigation with van der Waals corrections. *The Journal of Physical Chemistry C*, American Chemical Society, v. 118, n. 28, p. 15251–15259, 2014. ISSN 1932-7455. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/jp502969s>.

211 MENDES, P. C. D.; COSTA-AMARAL, R.; GOMES, J. F.; SILVA, J. L. F. D. The influence of hydroxy groups on the adsorption of three-carbon alcohols on ni(111), pd(111) and pt(111) surfaces: A density functional theory study within the d3 dispersion correction. *Physical Chemistry Chemical Physics*, The Royal Society of Chemistry, v. 21, p. 8434–8444, 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C9CP00752K>.

212 MIZUSHIMA, T.; TOHJI, K.; UDAGAWA, Y.; UENO, A. An EXAFS and IR study of the CO adsorption-induced morphology change in ruthenium catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, American Chemical Society (ACS), v. 112, n. 22, p. 7887–7893, 1990. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja00178a006>.

213 BUMüLLER, D.; HEHN, A.-S.; WALDT, E.; AHLRICHS, R.; KAPPES, M. M.; SCHOOSS, D. Ruthenium cluster structure change induced by hydrogen adsorption: Ru19–. *The Journal of Physical Chemistry C*, American Chemical Society (ACS), v. 121, n. 20, p. 10645–10652, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b09521>.

214 BAHN, S. R.; LOPEZ, N.; NØRSKOV, J. K.; JACOBSEN, K. W. Adsorption-induced restructuring of gold nanochains. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 66, n. 8, p. 081405, 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/physrevb.66.081405>.

215 KUDELSKI, A.; PETTINGER, B. Fluctuations of surface-enhanced raman spectra of CO adsorbed on gold substrates. *Chemical Physics Letters*, Elsevier BV, v. 383, n. 1-2, p. 76–79, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2003.11.006>.

216 NØRSKOV, J. K.; ABILD-PEDERSEN, F.; STUDT, F.; BLIGAARD, T. Density functional theory in surface chemistry and catalysis. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, v. 108, p. 937–943, 2011.

217 TERESHCHUK, P.; DA SILVA, J. L. F. Encapsulation of small magnetic clusters in fullerene cages: A density functional theory investigation within van der Waals corrections. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 85, n. 19, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.85.195461>.

218 XIN, H.; LINIC, S. Communications: Exceptions to the d-band model of chemisorption on metal surfaces: The dominant role of repulsion between adsorbate states and metal d-states. *The Journal of Chemical Physics*, v. 132, p. 221101, 2010.

Apêndices

APÊNDICE A – PARÂMETROS COMPUTACIONAIS

A.1 Projetores PAW Utilizados nas Simulações Computacionais

Tabela 7: Projetores PAW - PBE: elemento químico, projetores PAW - PBE, número e elétrons de valência (Z_{val}) e valor padrão máximo da energia de corte (ENMAX) para as ondas planas.

Elemento	Projetor PAW - PBE	Z_{val}	ENMAX (eV)
C	C_GW_new 19Mar2012	4	413,992
O	O_GW 19Mar2012	6	434,431
H	H_GW 21Apr2008	1	300,000
Ag	Ag_GW 06Mar2008	11	249,844
Au	Au_GW 23Mar2010	11	248,344
Co	Co_GW 31Mar2010	9	323,400
Cu	Cu_GW 19May2006	11	417,039
Fe	Fe_GW 31Mar2010	8	321,007
Ir	Ir_sv_GW 23Mar2010	17	319,843
Ni	Ni_GW 31Mar2010	10	357,323
Os	Os_sv_GW 23Mar2010	16	319,773
Pd	Pd_GW 06Mar2008	10	250,925
Pt	Pt_GW 10Mar2009	10	248,408
Rh	Rh_GW 06Mar2008	9	247,408
Ru	Ru_sv_GW 05Dec2013	16	348,106

A.2 Convergência do parâmetro de rede

A otimização do parâmetro de rede, a_0, ocorreu com a minimização da energia total variando o volume da célula unitária da Pt fcc tal que as forças sobre os átomos fossem quase nulas no volume de equilíbrio. Os cálculos de minimização da energia total foram feitos no VASP, usando tensores de estresse e ondas planas como função base. As ondas planas não são completas, uma vez que é empregado um valor finito dado pela energia de corte das ondas planas definindo todos os pontos **k** no espaço recíproco dentro de uma esfera, cujas translações são dadas pelo vetor **G**. E, durante as variações geométricas da célula unitária, **G** acaba sofrendo alterações devido ao uso das ondas planas incompletas, levando à distorção na região esférica, na forma elipsoide. Isso ocasiona um erro na obtenção do parâmetro de rede conhecido como Pulay *stress*. Este problema pode ser minimizado aumentando o valor da energia de corte e/ou aumentando número de pontos **k**, porém, o aumento destes parâmetros resulta também no aumento do custo computacional.

Assim, na Figura 32 é mostrado a variação percentual de a_0 e a variação da energia ΔE em relação aos maiores valores usados para a energia de corte e de pontos **k**, tomados como os que melhor convergiram. Observa-se que usando uma energia de corte acima de 400 eV, o parâmetro de rede e a energia total do *bulk* da Pt vão sendo convergidos. Com relação aos pontos **k**, uma malha em torno de $13 \times 13 \times 13$ é suficiente para o obtenção de a_0.

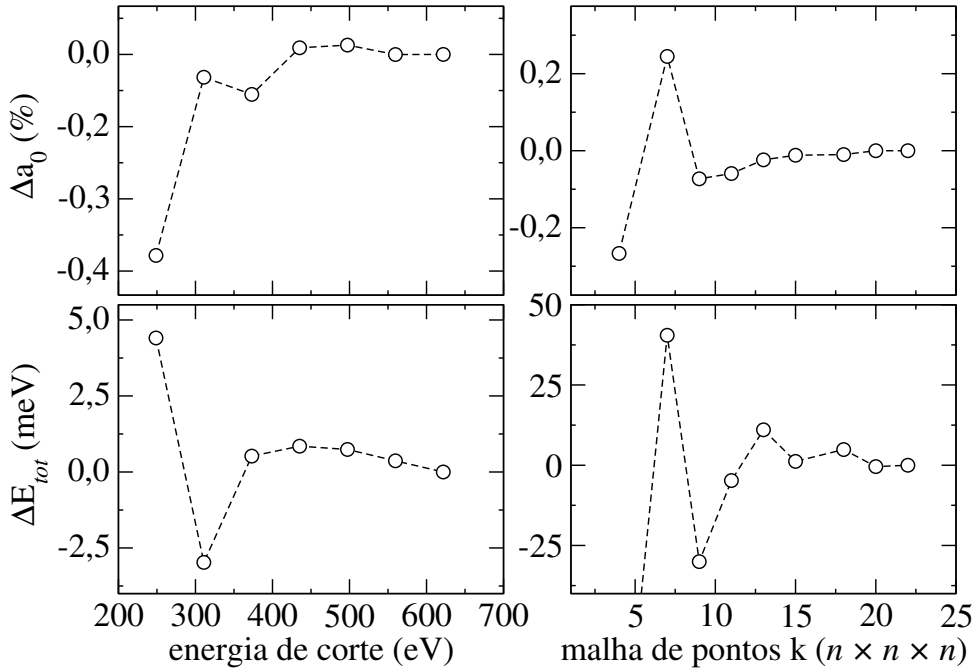


Figura 32: Testes de convergência para o parâmetro de rede e energia total da Pt cúbica de face centrada com relação às energias de corte das ondas planas e malha de pontos **k**.

APÊNDICE B – ISÔMEROS CONFORMACIONAIS DO ETILENOGLICOL NA FASE GASOSA

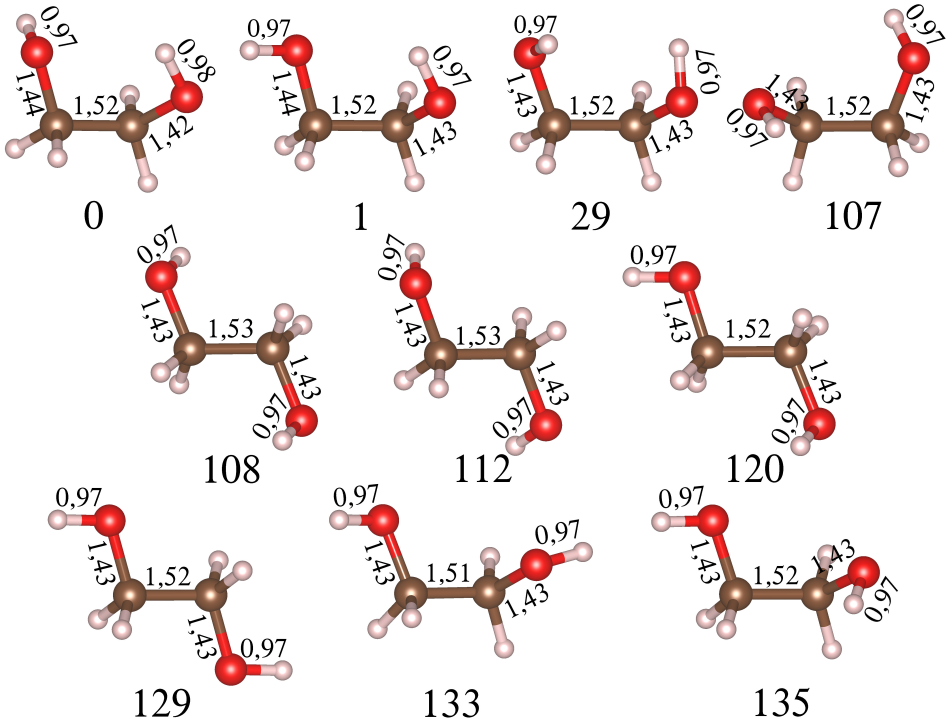


Figura 33: Isômeros conformacionais do etilenoglicol em fase gasosa junto com os seus comprimentos de ligação C–C, C–O e O–H em Å e suas respectivas energias relativas referentes à configuração de mais baixa energia em meV.

APÊNDICE C – SISTEMAS ÁLCOOIS/MT$_{15}$

C.1 Conjunto de todas as configurações optimizadas de cada sistema álcool/*cluster*

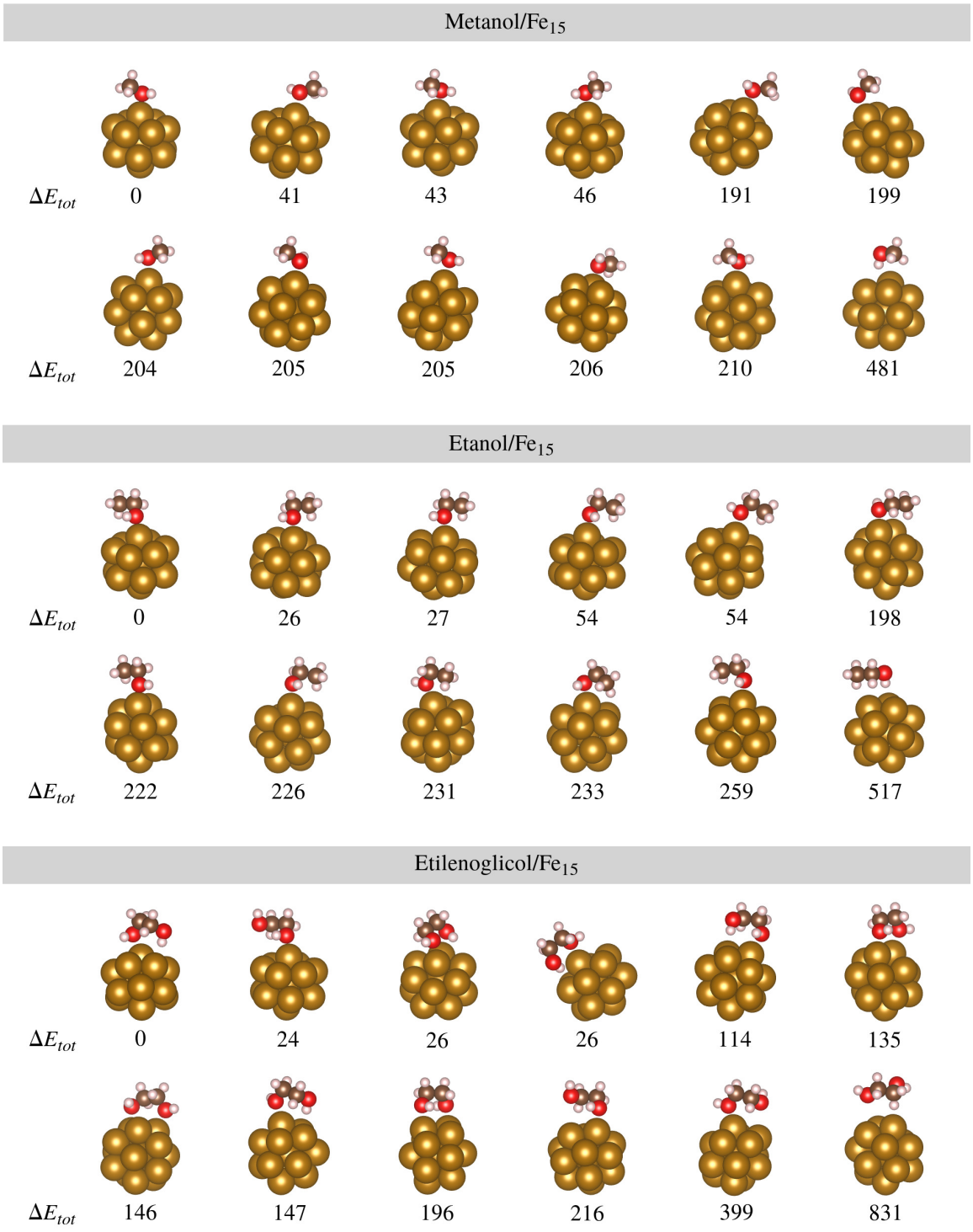


Figura 34: Configurações dos sistemas Álcool/Fe$_{15}$ e suas respectivas energias relativas em meV referentes à configuração de mais baixa energia.

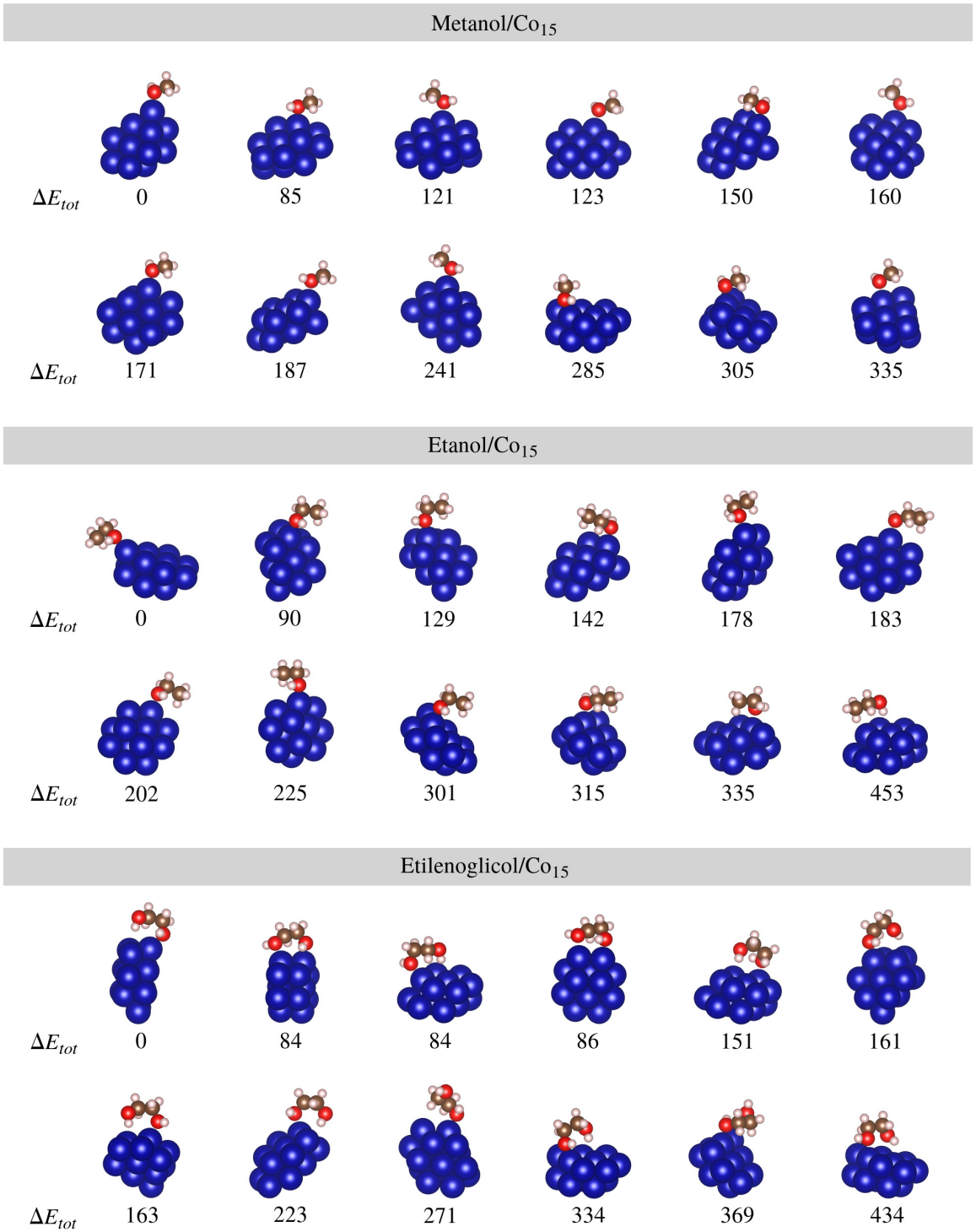


Figura 35: Configurações dos sistemas Álcool/Co_{15} e suas respectivas energias relativas em meV referentes à configuração de mais baixa energia.

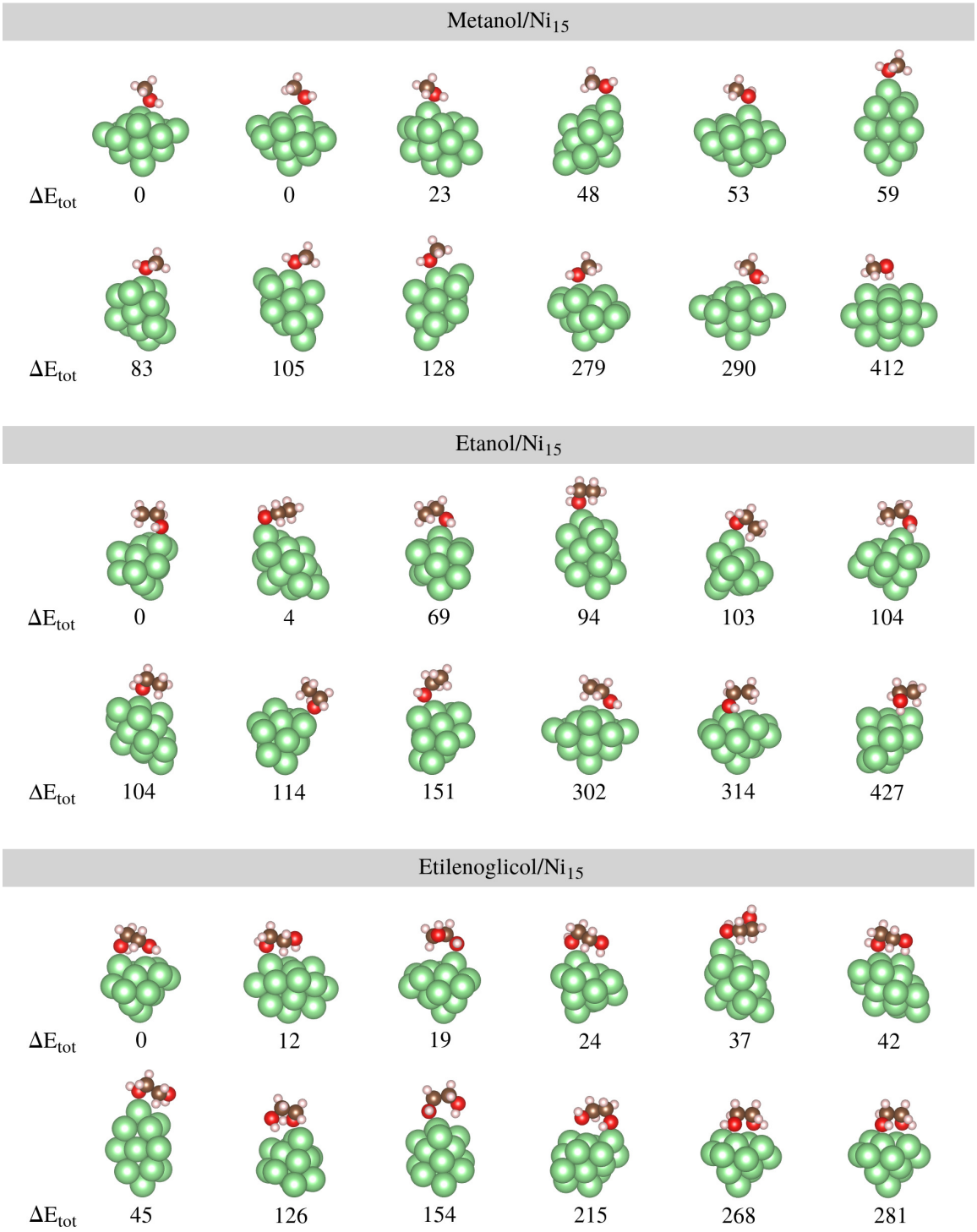


Figura 36: Configurações dos sistemas Álcool/Ni_{15} e suas respectivas energias relativas em meV referentes à configuração de mais baixa energia.

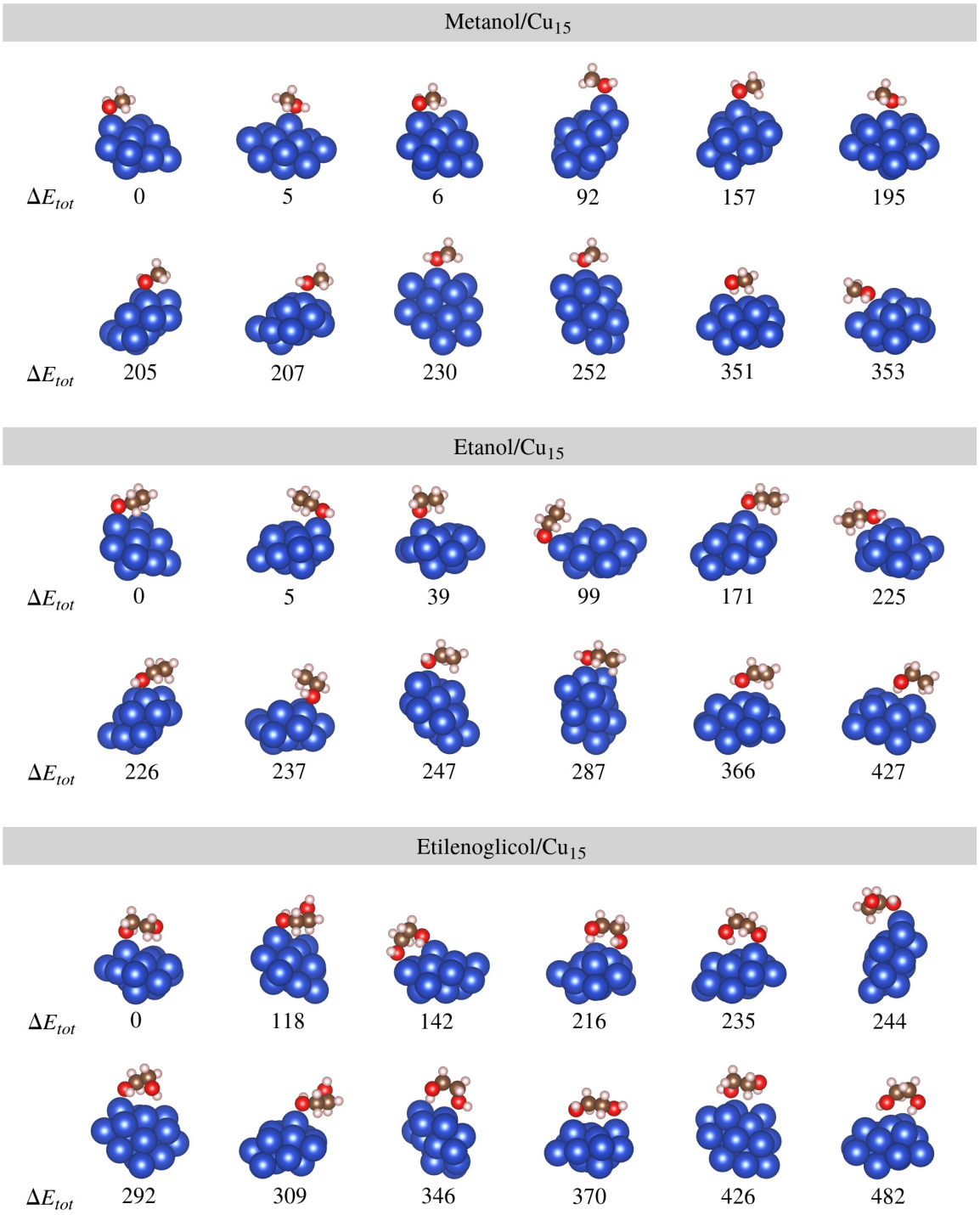


Figura 37: Configurações dos sistemas Álcool/Cu_{15} e suas respectivas energias relativas em meV referentes à configuração de mais baixa energia.

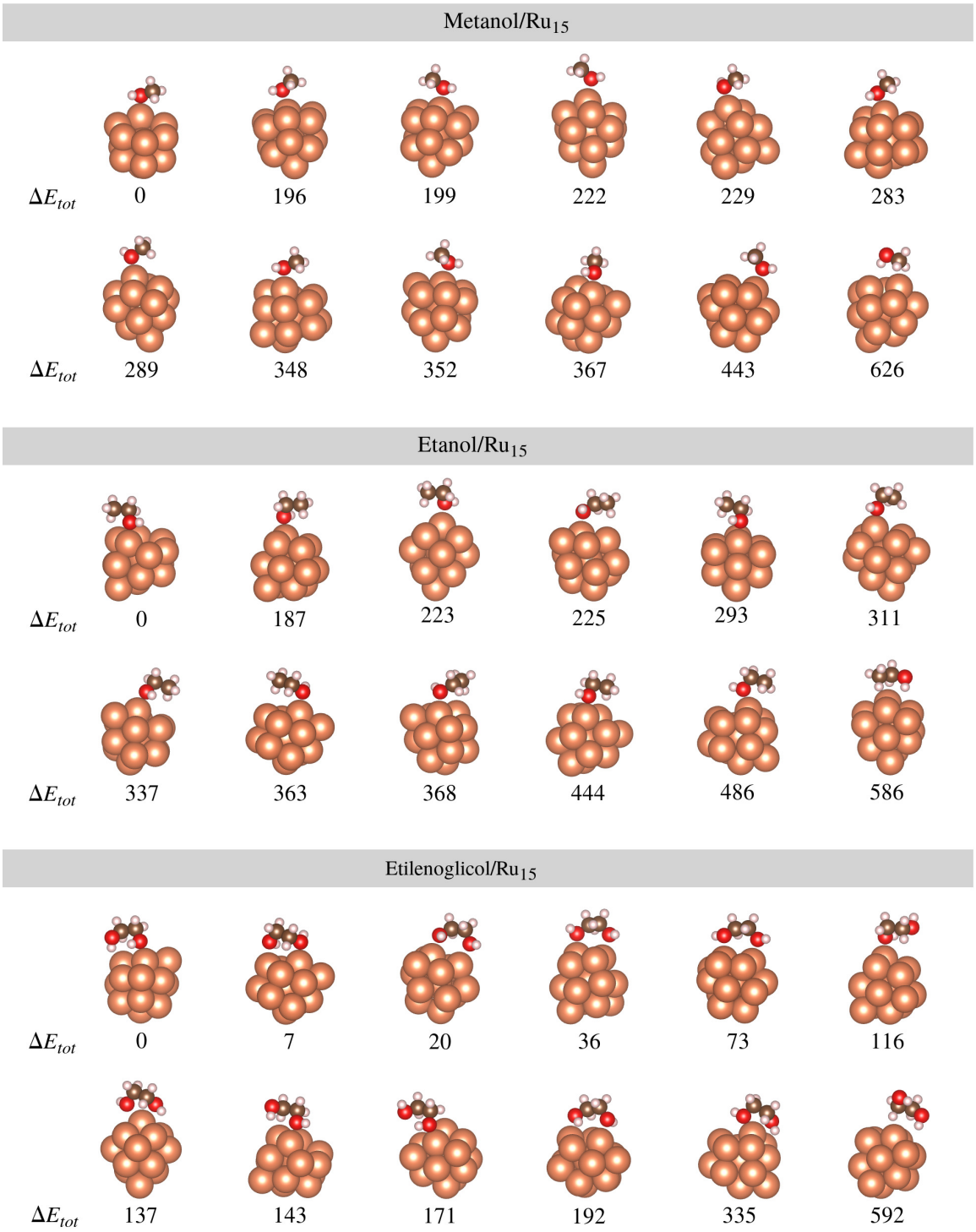


Figura 38: Configurações dos sistemas Álcool/Ru_{15} e suas respectivas energias relativas em meV referentes à configuração de mais baixa energia.

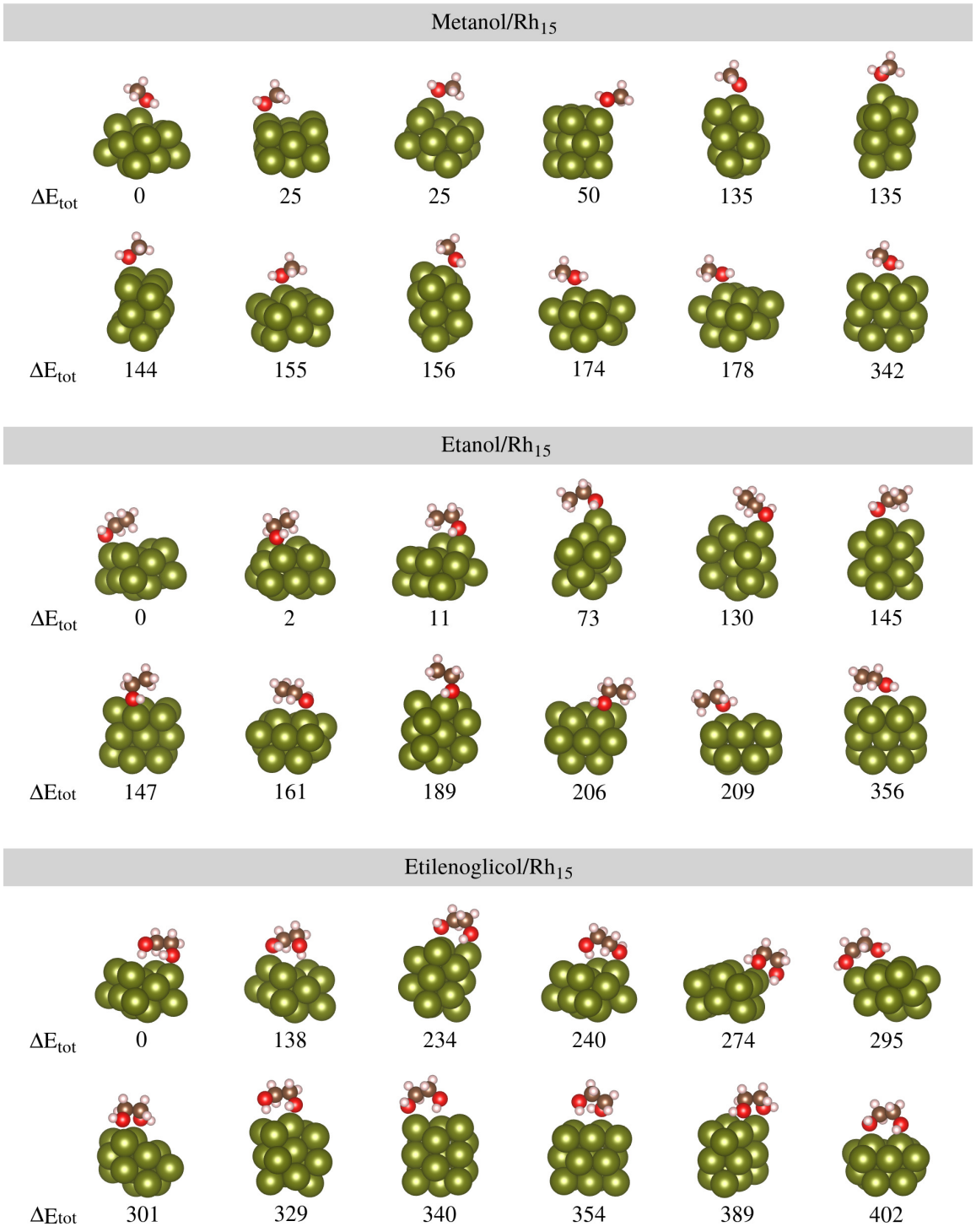


Figura 39: Configurações dos sistemas Álcool/Rh$_{15}$ e suas respectivas energias relativas em meV referentes à configuração de mais baixa energia.

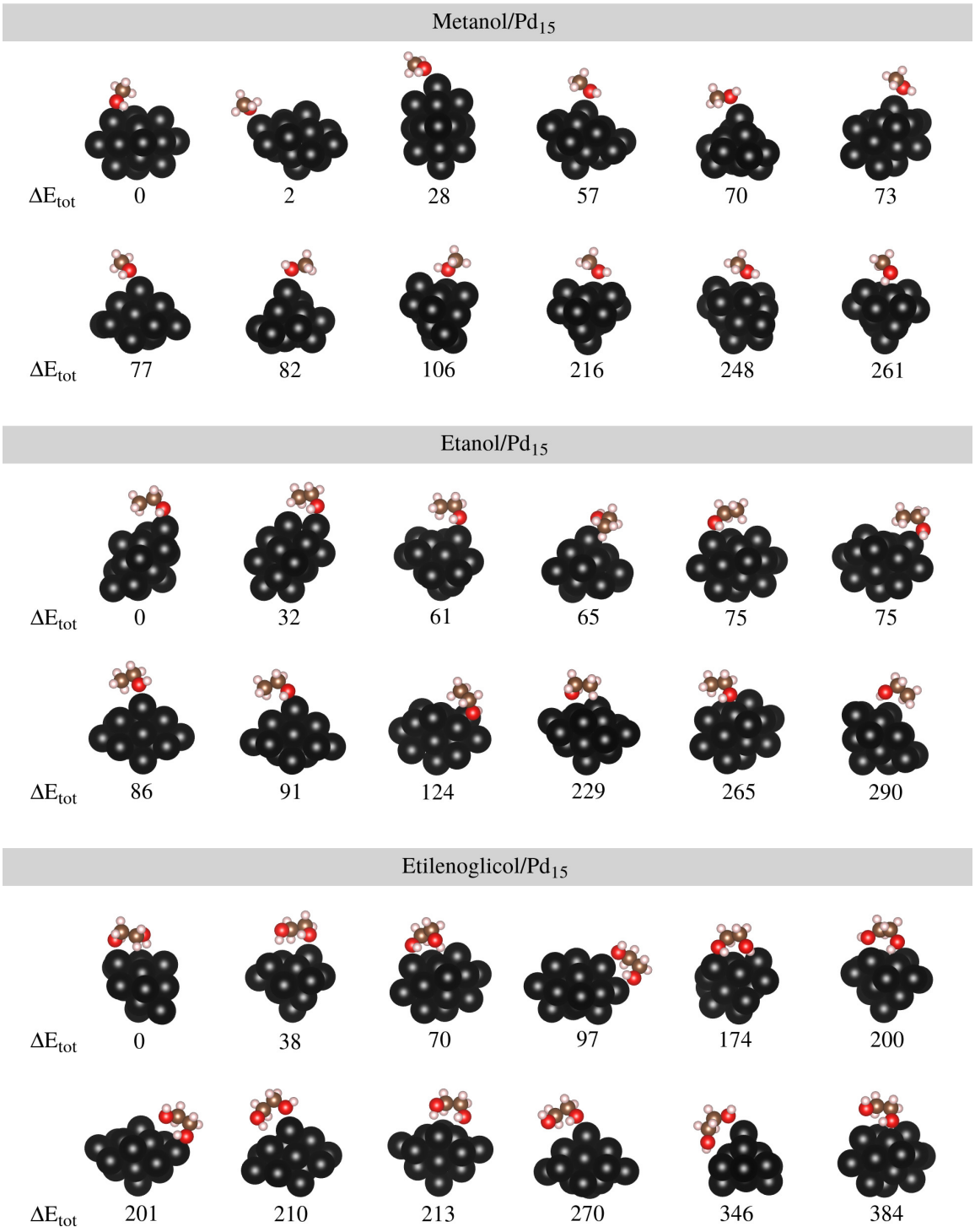


Figura 40: Configurações dos sistemas Álcool/Pd_{15} e suas respectivas energias relativas em meV referentes à configuração de mais baixa energia.

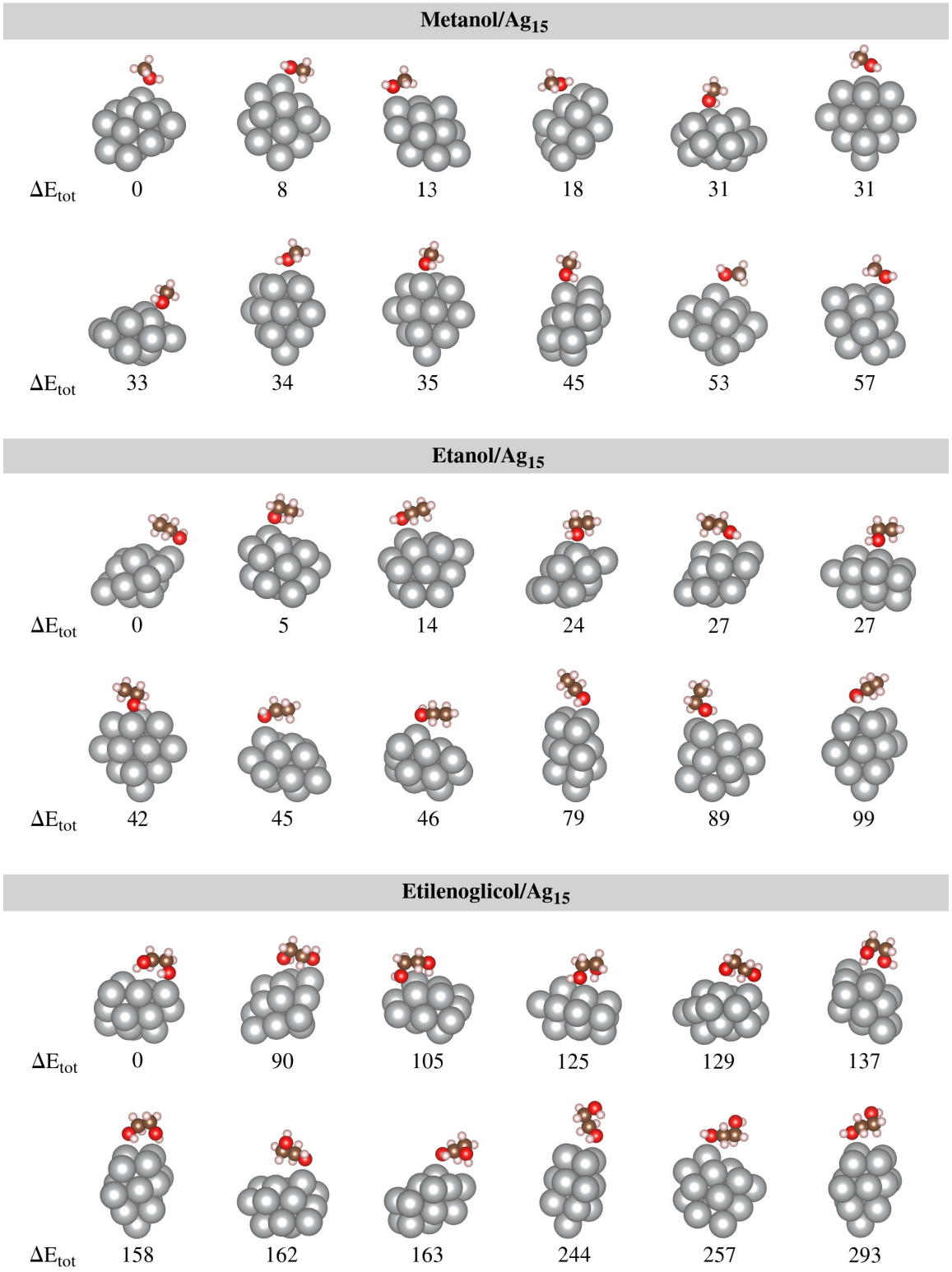


Figura 41: Configurações dos sistemas Álcool/Ag_{15} e suas respectivas energias relativas em meV referentes à configuração de mais baixa energia.

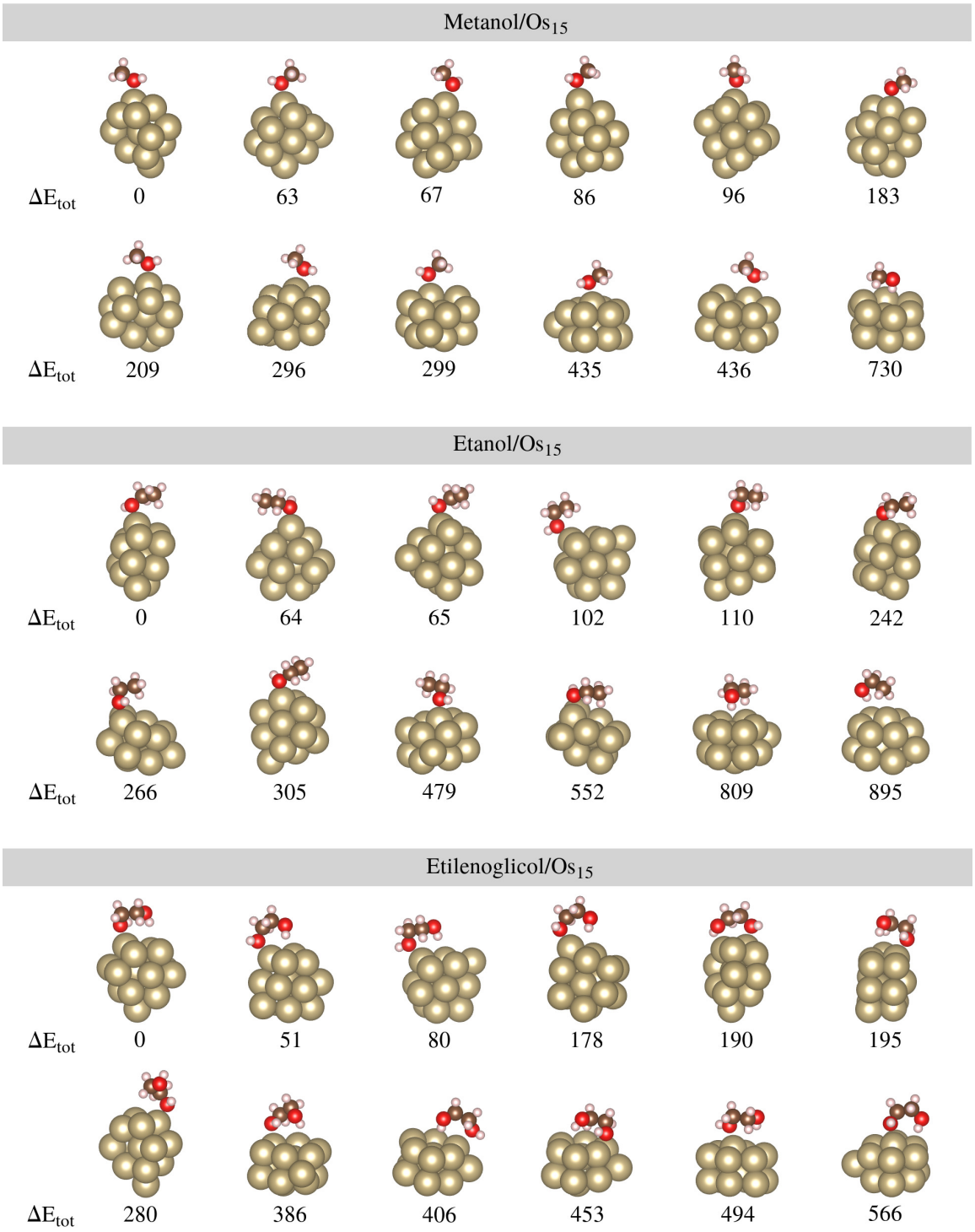


Figura 42: Configurações dos sistemas Álcool/Os_{15} e suas respectivas energias relativas em meV referentes à configuração de mais baixa energia.

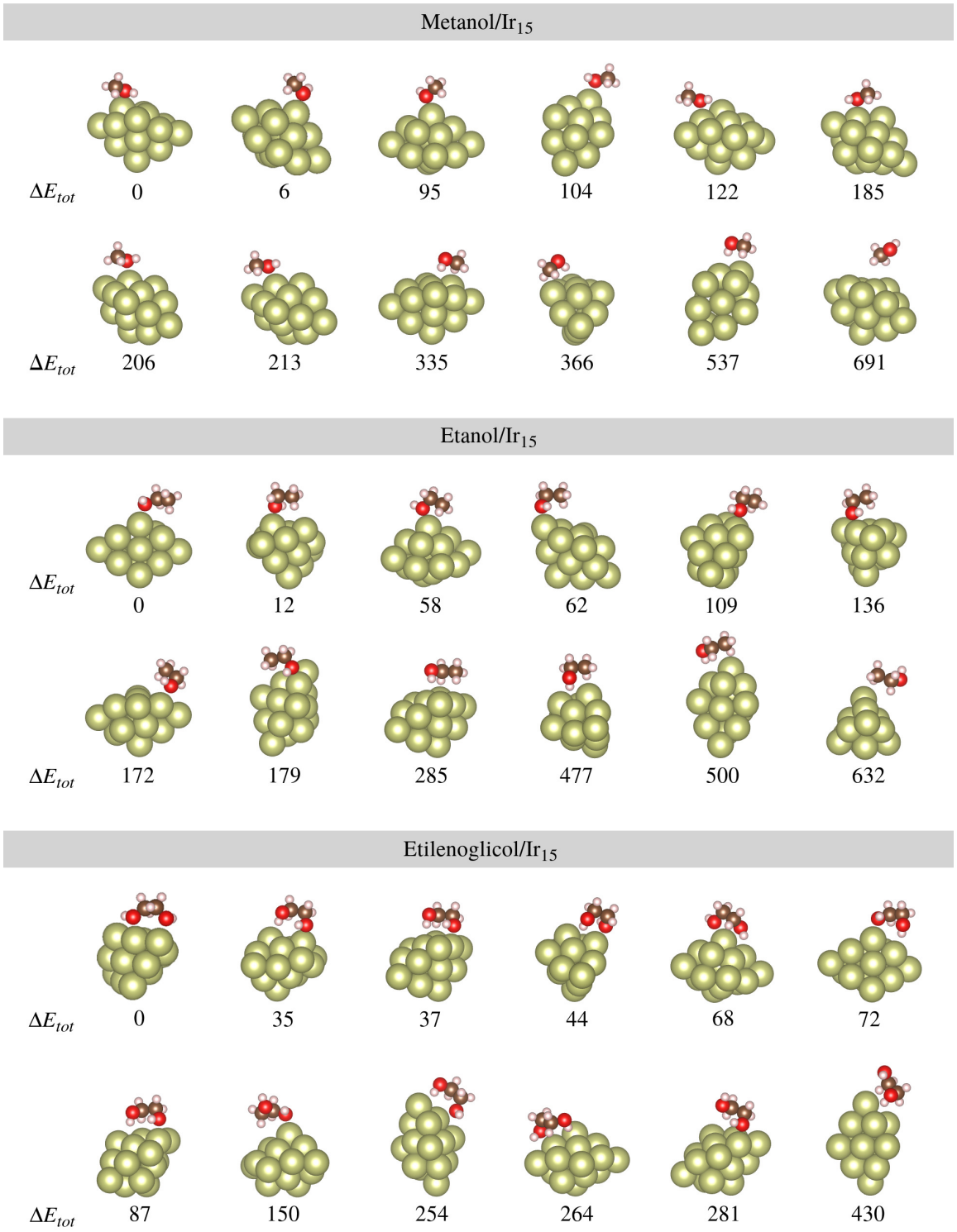


Figura 43: Configurações dos sistemas Álcool/Ir_{15} e suas respectivas energias relativas em meV referentes à configuração de mais baixa energia.

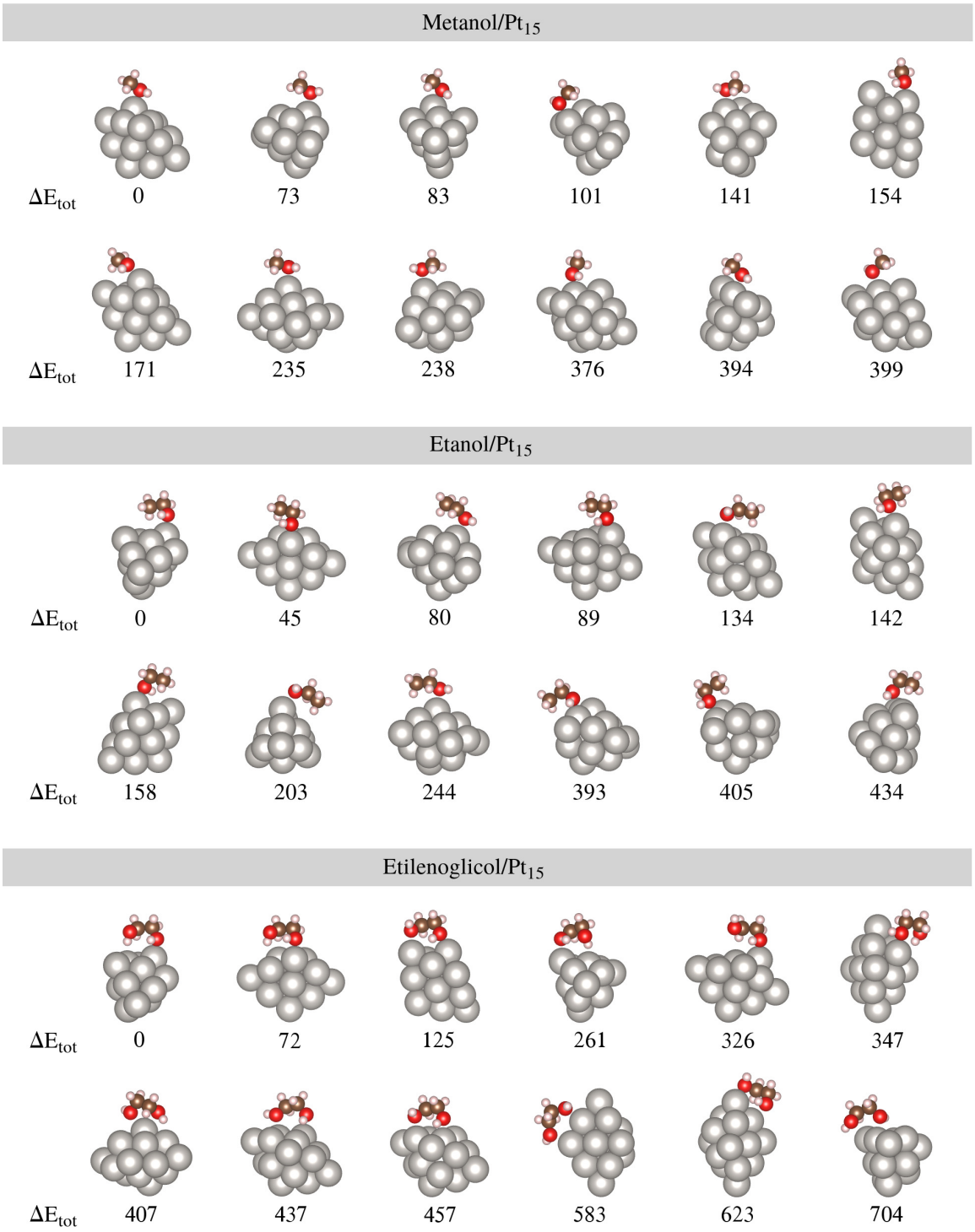


Figura 44: Configurações dos sistemas Álcool/Pt_{15} e suas respectivas energias relativas em meV referentes à configuração de mais baixa energia.

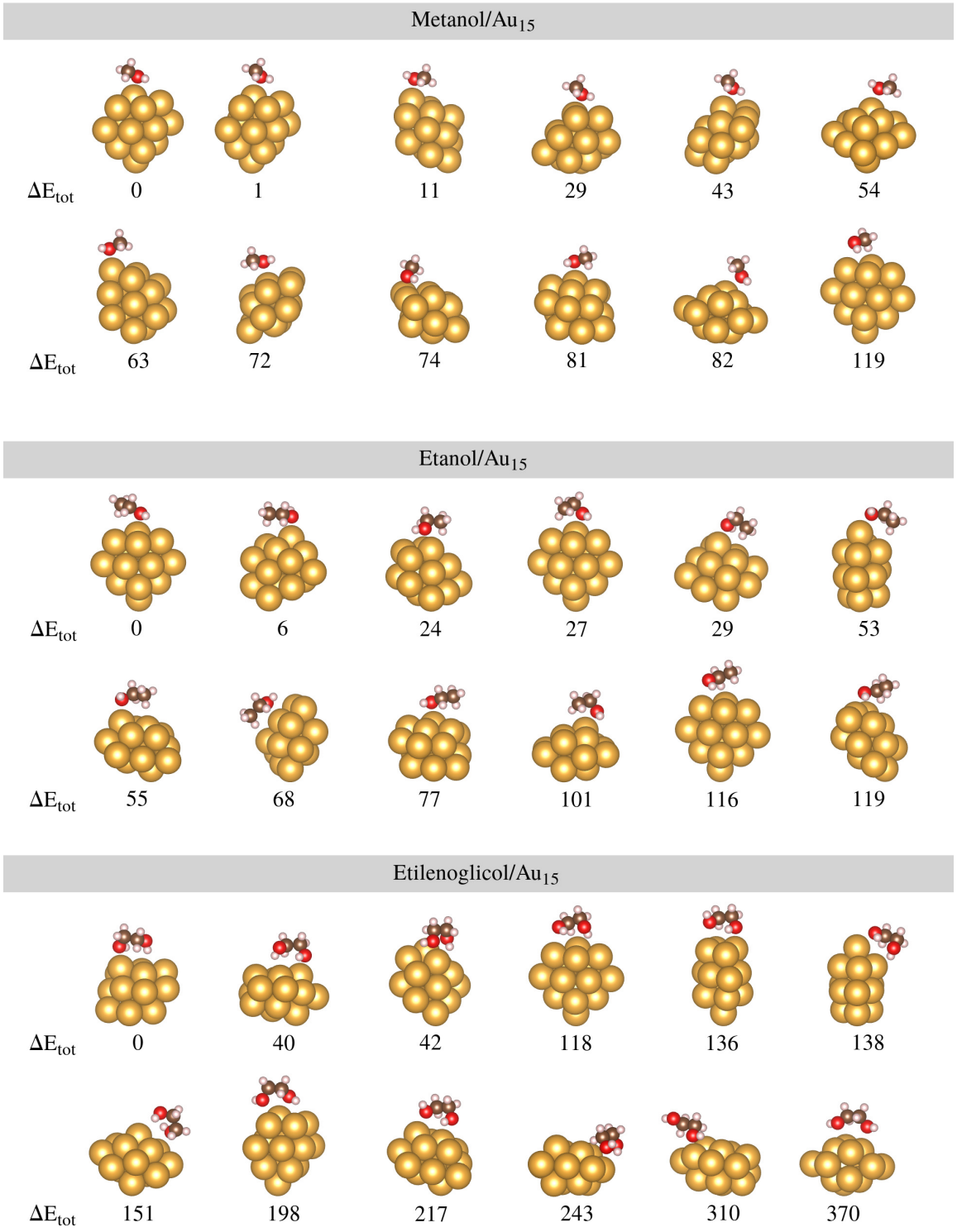


Figura 45: Configurações dos sistemas Álcool/Au$_{15}$ e suas respectivas energias relativas em meV referentes à configuração de mais baixa energia.

C.2 Seleção do conjunto representativo das configurações de adsorção

A escolha das configurações representativas foi realizada através da técnica de clusterização baseada no algoritmo *k-means*. Essa técnica consiste em agrupar estruturas similares de acordo com diferentes propriedades, tais como: estruturais, energéticas e magnéticas. Na Figura 46 é mostrado um esquema para a obtenção das configurações representativas usando o *k-means*. Inicialmente, tem-se, à esquerda, todas as configurações que foram optimizadas para os sistemas EG/Cu_{15}. Depois considerando (I) somente as estruturas das configurações, estas foram agrupadas em 4 conjuntos (*cluster 1*, *cluster 2*, *cluster 3* e *cluster 4*), onde cada conjunto contém configurações similares entre si com base em uma média mais próxima entre elas. O mesmo foi feito (II) considerando estrutura e a energia total, E_{tot}, e (III) levando em consideração a estrutura, E_{tot}, momento magnético total, m_{tot}, o ECN e d_{av} de cada configuração. Sendo destacado, à direita, as configurações representativas obtidas com a opção (III), a qual foi empregada neste trabalho.

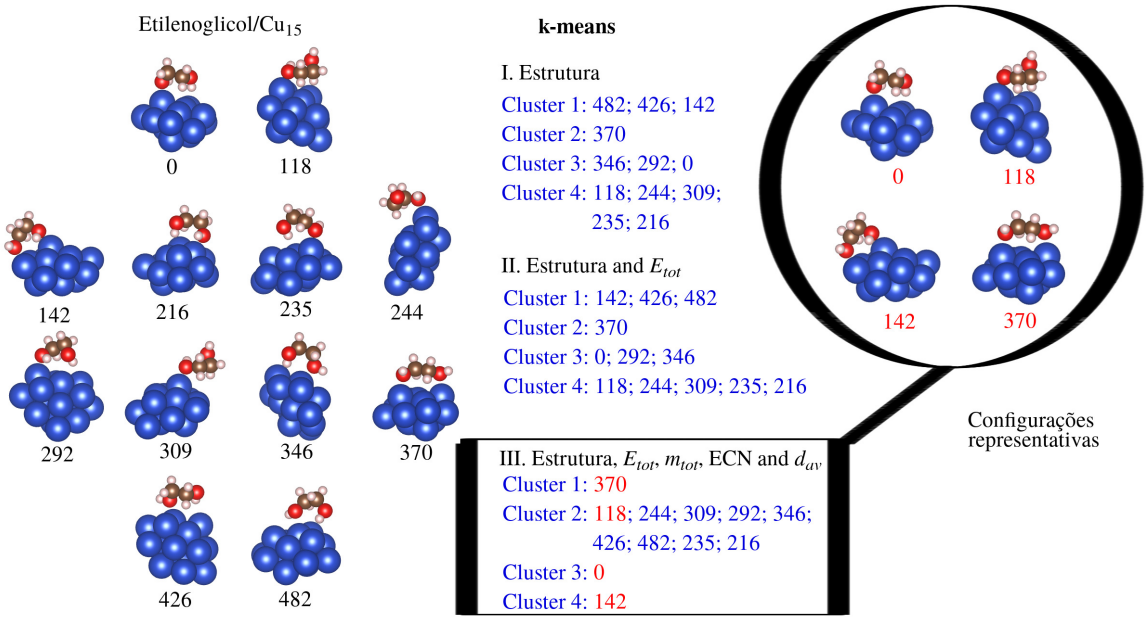


Figura 46: Obtenção das configurações dos representativas para o sistema EG/Cu_{15} usando o *k-means*.

C.3 Propriedades Geométricas das configurações dos conjuntos representativos

As Figuras 47, 48 e 49 mostram as respectivas distâncias d_{C-MT} e d_{O-MT} e as d_{H-MT} mais curtas para os sistemas adsorvidos álcool/MT$_{15}$, para cada *cluster*. Já as Figuras 50 e 51 apresentam as variações de ECN e d_{av} para os *clusters* devido à adsorção. Enquanto, as variações percentuais nas ligações das moléculas de álcool devido a adsorção são apresentadas nas Tabelas 8, 9 e 10.

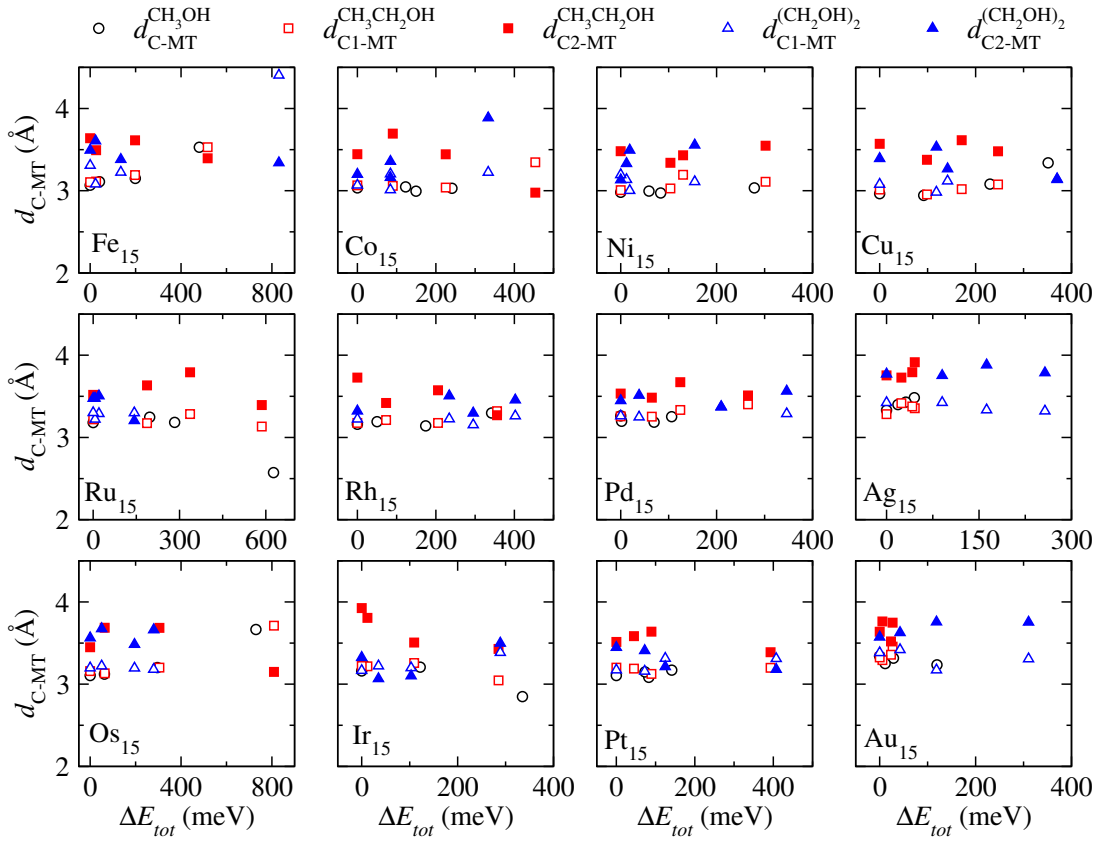


Figura 47: Distância as entre os átomos de carbono e o metal de transição no MT$_{15}$.

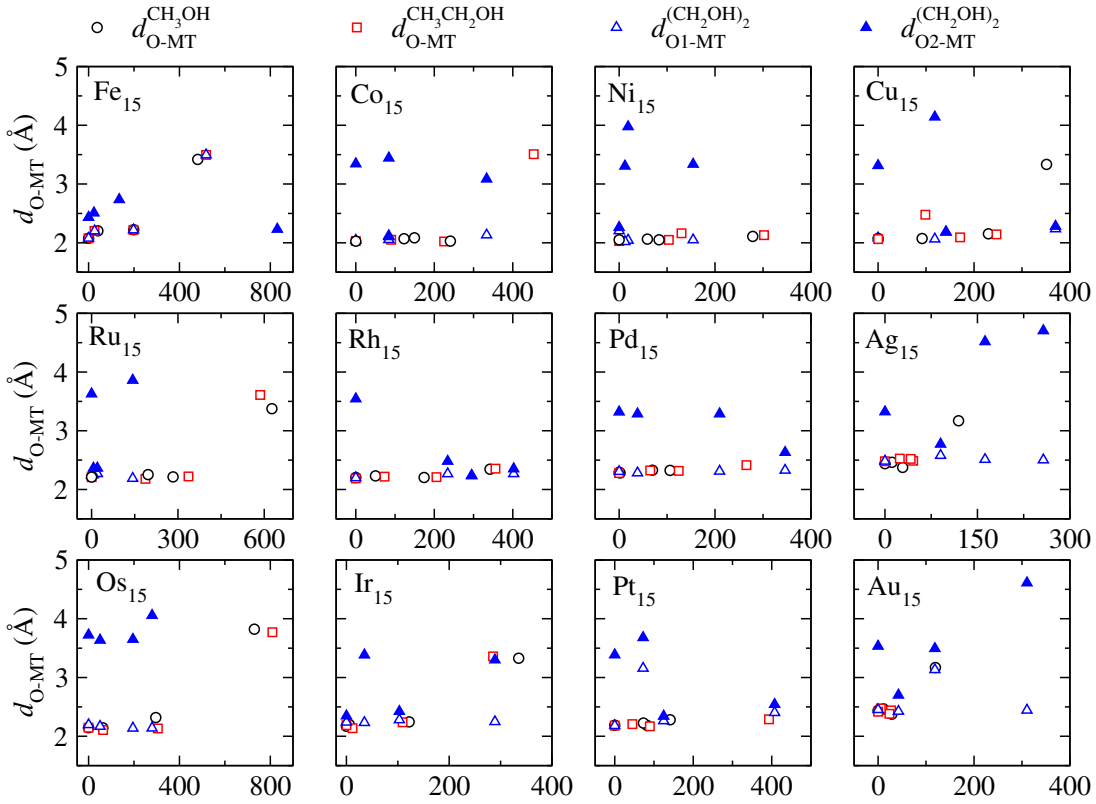


Figura 48: Distância as entre os átomos de oxigênio e o metal de transição no MT_{15}.

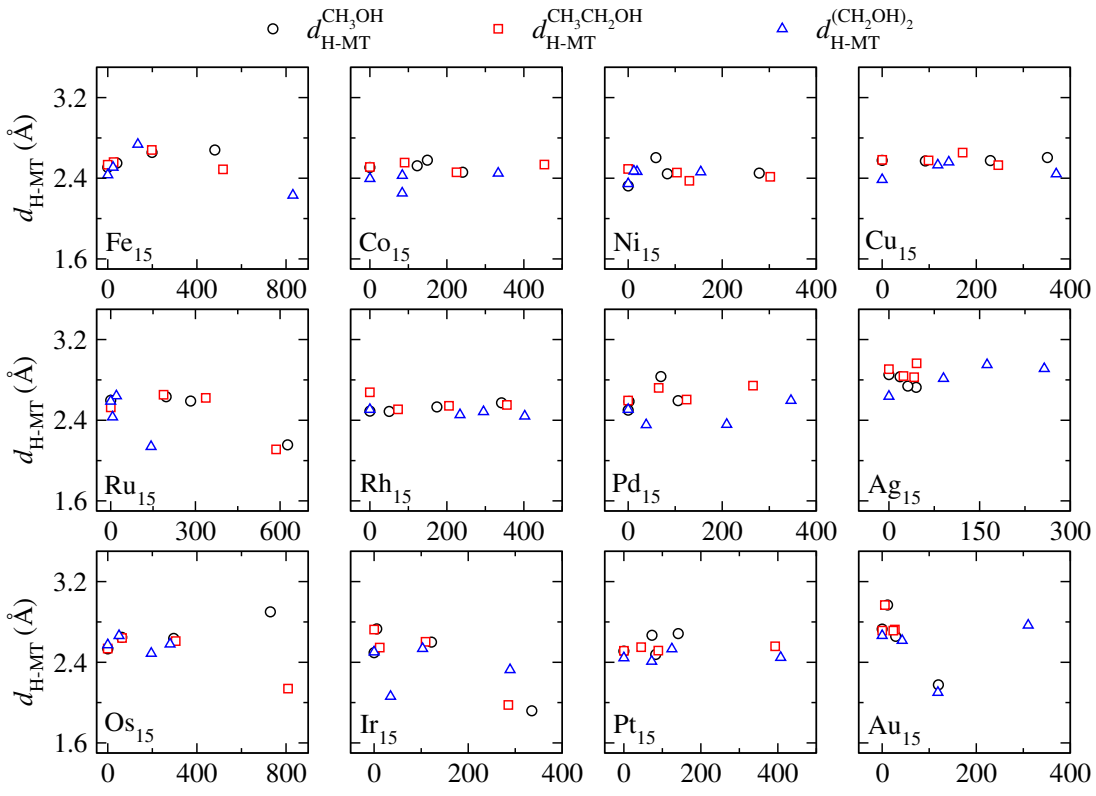


Figura 49: Distância mais curtas as entre os átomos de hidrogênio e o metal de transição no MT_{15}.

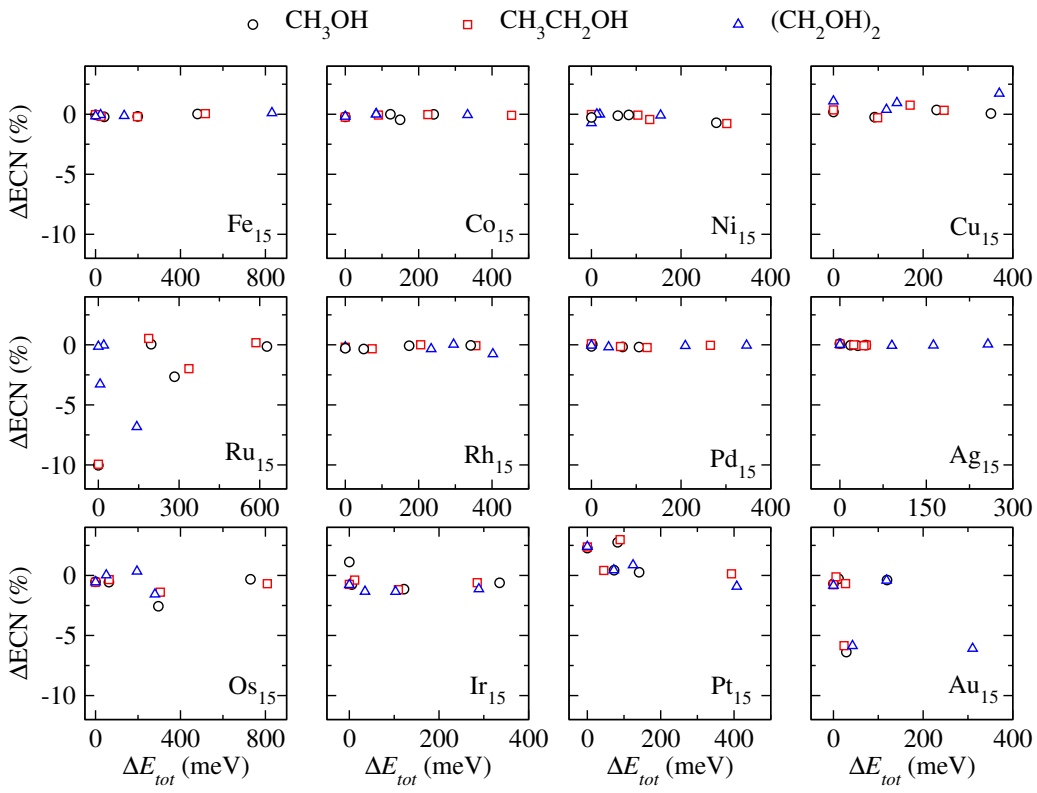


Figura 50: Variações percentuais do número de coordenação efetiva no MT_{15}.

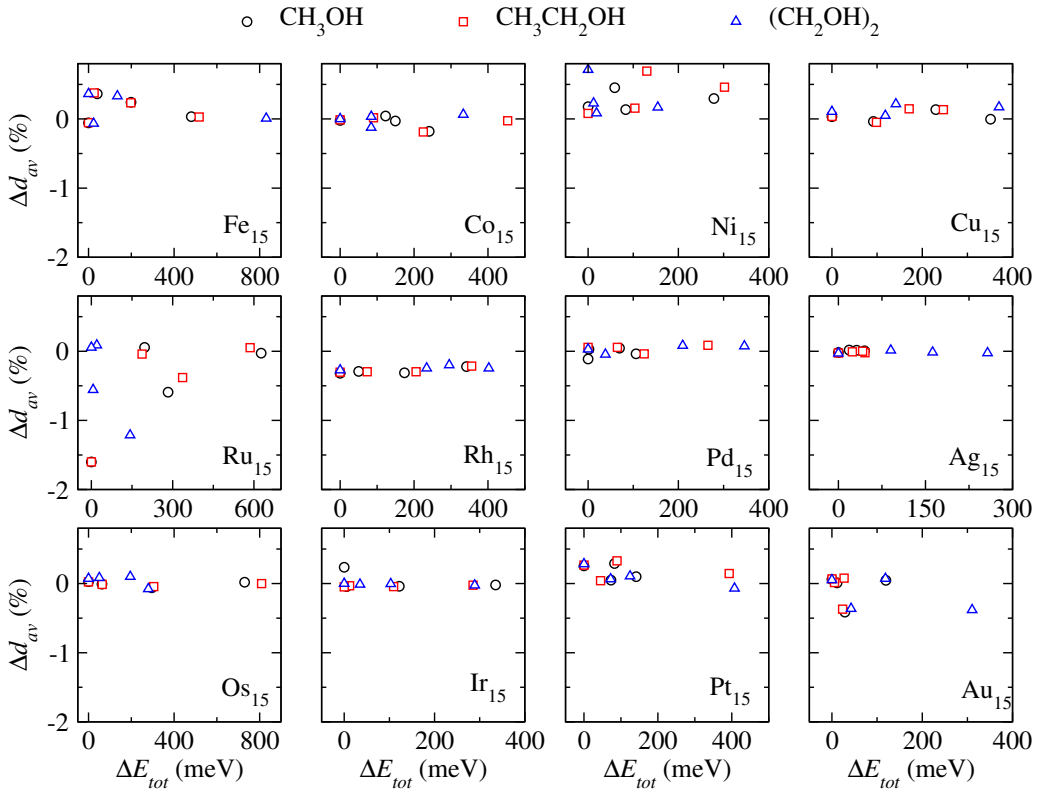


Figura 51: Variações percentuais dos comprimentos médios de ligação ponderada no MT_{15}.

Tabela 8: Mudanças percentuais nas ligações das moléculas de metanol, etanol e etileno-glicol devido a adsorção sobre *clusters* MT_{15} 3*d*.

ligação	Metanol/Fe_{15}				Metanol/Co_{15}				Metanol/Ni_{15}				Metanol/Cu_{15}			
O-H	0.48	0.63	0.48	1.63	0.37	0.29	0.53	0.52	1.44	0.27	0.50	0.72	0.29	0.41	0.56	1.41
C-O	1.54	1.64	1.51	-0.18	1.76	1.45	1.95	1.72	1.75	1.73	1.48	1.25	1.76	1.83	1.32	-0.60
C-H	-0.29	-0.21	-0.25	0.42	-0.73	-0.63	-0.65	-0.65	-0.18	-0.65	-0.28	-0.11	-0.55	-0.62	-0.23	1.01
C-H	-0.65	-0.32	-0.26	0.37	-0.36	-0.19	-0.26	-0.29	-0.63	-0.33	-0.63	-0.50	-0.23	-0.31	-0.22	-0.30
C-H	-0.29	-0.66	-0.63	-0.35	-0.34	-0.22	-0.25	-0.24	-0.23	-0.31	-0.28	-0.19	-0.26	-0.35	-0.47	0.23
ligação	Etanol/Fe_{15}				Etanol/Co_{15}				Etanol/Ni_{15}				Etanol/Cu_{15}			
O-H	1.47	1.52	1.42	2.63	1.36	1.38	1.53	2.72	1.48	1.39	2.72	1.69	1.32	1.37	1.28	1.54
C-O	1.59	1.73	1.45	-0.71	1.83	1.45	1.74	-1.11	1.77	1.69	1.30	1.16	1.75	1.80	1.33	1.10
C-C	-0.50	-0.68	-0.37	0.18	-0.38	-0.46	-0.43	0.22	-0.40	-0.70	-0.22	-0.74	-0.48	-0.32	-0.38	-0.32
C-H	-0.35	-0.07	0.03	-0.10	-0.10	0.00	-0.01	0.00	-0.39	0.01	-0.31	0.42	0.00	0.02	0.02	-0.15
C-H	-0.08	0.17	-0.36	0.61	-0.39	-0.25	-0.32	0.61	0.05	0.06	0.03	0.05	-0.10	-0.34	-0.12	0.06
C-H	0.04	0.21	0.27	0.64	-0.11	0.13	-0.08	1.95	0.19	-0.23	-0.08	0.28	0.02	0.05	-0.18	0.25
C-H	-0.12	-0.29	-0.14	-0.28	0.02	-0.02	0.04	-0.21	-0.17	0.09	-0.10	-0.29	0.18	-0.06	-0.03	-0.09
C-H	-0.23	-0.29	-0.07	-0.12	-0.10	-0.15	-0.16	-0.12	-0.05	-0.21	0.10	-0.26	-0.12	-0.15	0.01	-0.22
ligação	EG/Fe_{15}				EG/Co_{15}				EG/Ni_{15}				EG/Cu_{15}			
O-H	1.24	1.24	0.27	-0.15	0.57	0.48	-0.01	0.66	1.88	-0.05	1.10	0.36	1.11	1.22	0.47	0.13
O-H	0.01	0.01	0.19	-0.04	1.73	1.94	2.13	1.98	1.29	1.53	0.03	1.96	1.53	0.10	1.78	0.13
C-O	1.31	1.31	0.76	-0.14	2.24	1.80	2.20	1.33	1.14	1.85	1.42	1.66	1.44	1.40	0.83	1.11
C-O	0.21	0.21	0.77	-0.89	-0.74	1.23	-1.23	-1.19	0.80	-1.01	0.22	-1.27	-0.32	0.39	0.66	1.51
C-C	0.00	0.00	-0.29	-0.48	0.15	-0.43	-0.09	0.11	-0.42	-0.15	-0.08	0.07	0.19	-0.03	-0.09	0.85
C-H	0.06	0.06	-0.06	0.30	-0.29	-0.04	-0.20	-0.02	-0.14	0.05	0.08	-0.36	-0.16	0.01	0.04	0.04
C-H	-0.42	-0.42	-0.28	0.16	-0.40	0.23	-0.08	-0.30	-0.42	-0.17	-0.45	-0.10	-0.47	-0.25	-0.04	-0.14
C-H	-0.03	0.10	0.09	1.76	-0.09	-0.21	0.60	-0.07	0.07	0.65	0.28	0.71	-0.06	0.12	0.10	0.47
C-H	0.10	-0.03	0.17	0.35	0.42	-0.41	-0.09	0.64	0.35	-0.02	-0.07	-0.12	0.27	-0.10	-0.20	-0.14

Tabela 9: Mudanças percentuais nas ligações das moléculas de metanol, etanol e etilenoglicol devido a adsorção sobre *clusters* MT_{15} 4*d*.

ligação	Metanol/Ru_{15}				Metanol/Rh_{15}				Metanol/Pd_{15}				Metanol/Ag_{15}			
O-H	0.51	0.54	0.86	1.68	1.03	0.94	0.89	0.75	1.04	0.41	0.23	0.70	0.31	0.38	0.65	0.66
C-O	1.89	1.37	1.64	-1.84	1.51	1.59	1.42	1.01	1.19	1.35	1.38	1.04	1.01	0.73	0.82	0.63
C-H	-0.24	-0.16	-0.26	3.15	-0.19	-0.33	-0.66	-0.10	-0.06	-0.21	-0.18	-0.21	-0.10	-0.01	-0.14	-0.10
C-H	-0.21	-0.71	-0.66	2.23	-0.62	-0.21	-0.21	-0.57	-0.21	-0.67	-0.62	-0.62	-0.55	-0.53	-0.51	-0.56
C-H	-0.63	-0.29	-0.25	-0.34	-0.20	-0.61	-0.18	-0.18	-0.66	-0.23	-0.14	-0.13	-0.18	-0.10	0.03	0.22
ligação	Etanol/Ru_{15}				Etanol/Rh_{15}				Etanol/Pd_{15}				Etanol/Ag_{15}			
O-H	1.39	1.50	1.56	2.77	1.33	1.80	1.66	1.78	1.44	1.18	1.71	1.44	1.23	1.22	1.25	1.23
C-O	2.13	2.23	1.47	-2.39	1.75	1.58	1.45	0.89	1.27	1.54	0.87	0.52	0.80	0.59	0.88	0.55
C-C	-0.78	-0.51	-0.44	-0.19	-0.49	-0.27	-0.62	-0.66	-0.31	-0.64	-0.27	-0.26	-0.17	-0.48	-0.53	-0.28
C-H	-0.01	-0.05	0.04	4.34	-0.21	0.02	0.07	0.11	-0.32	0.06	0.15	0.24	0.13	0.17	0.16	0.16
C-H	-0.02	-0.38	-0.39	-0.15	0.00	-0.35	0.06	0.24	0.14	0.06	-0.27	-0.17	-0.11	0.29	0.37	-0.12
C-H	-0.28	-0.13	-0.03	-0.27	0.04	-0.10	-0.29	-0.30	-0.01	-0.30	0.15	-0.15	-0.04	-0.28	-0.25	0.03
C-H	0.62	-0.09	-0.16	1.15	-0.13	-0.11	0.50	-0.34	-0.13	-0.18	-0.07	-0.01	-0.20	-0.22	-0.25	-0.18
C-H	-0.32	-0.10	-0.07	-0.19	-0.05	-0.03	-0.26	1.36	-0.12	0.27	-0.07	0.27	-0.03	-0.10	-0.05	-0.07
ligação	EG/Ru_{15}				EG/Rh_{15}				EG/Pd_{15}				EG/Ag_{15}			
O-H	1.25	0.17	0.50	0.18	1.34	0.28	1.01	0.27	0.98	1.16	-0.11	0.13	1.00	0.20	0.77	-0.09
O-H	1.47	2.33	0.10	0.56	1.99	2.12	0.22	1.36	1.82	1.80	1.89	0.71	0.86	0.77	0.13	0.08
C-O	1.14	1.13	0.97	2.08	1.31	1.03	1.25	0.95	1.11	1.00	1.61	1.61	0.72	0.70	0.39	1.16
C-O	-0.21	0.50	1.09	-1.85	-0.97	0.12	1.84	0.40	-0.21	-0.11	-0.85	0.32	0.02	-0.31	0.31	-0.41
C-C	0.38	-0.05	-0.62	-0.22	0.18	0.10	-0.27	-0.36	0.10	0.31	-0.10	0.12	0.16	0.00	-0.01	-0.63
C-H	-0.45	-0.08	-0.08	-0.05	-0.09	0.10	0.06	-0.32	-0.43	-0.47	-0.03	-0.08	-0.39	0.08	-0.11	-0.06
C-H	-0.04	-0.02	-0.17	-0.24	-0.46	-0.29	-0.07	0.09	0.06	0.01	-0.06	-0.16	0.09	-0.21	0.29	0.23
C-H	0.76	-0.26	0.14	2.68	1.70	0.29	-0.09	-0.19	0.40	0.15	0.33	0.07	0.18	0.43	0.06	0.50
C-H	-0.17	0.13	0.02	-0.28	-0.05	-0.15	-0.18	0.22	0.10	-0.03	-0.05	0.12	0.11	-0.21	-0.10	0.35

Tabela 10: Mudanças percentuais nas ligações das moléculas de metanol, etanol e etilenoglicol devido a adsorção sobre *clusters* MT_{15} 5*d*.

ligação	Metanol/Os_{15}				Metanol/Ir_{15}				Metanol/Pt_{15}				Metanol/Au_{15}			
O-H	1.06	0.48	1.27	1.04	1.98	0.27	0.90	1.97	0.99	0.34	1.64	0.29	0.56	0.21	0.98	0.63
C-O	2.44	2.29	2.16	-0.86	1.67	2.07	1.63	-2.76	1.89	2.02	1.94	1.76	1.13	1.21	1.14	-0.90
C-H	-0.77	-0.44	-0.23	0.68	-0.19	-0.66	-0.27	-0.14	-0.31	-0.73	-0.65	-0.58	-0.13	-0.58	-0.63	2.63
C-H	-0.36	-0.69	-0.35	0.74	-0.28	-0.37	-0.72	6.80	-0.74	-0.33	-0.32	-0.24	-0.65	-0.23	0.14	-0.08
C-H	-0.46	-0.46	-0.72	-0.36	-0.72	-0.35	-0.30	-0.31	-0.24	-0.30	-0.35	-0.22	-0.22	-0.25	-0.25	-0.47
ligação	Etanol/Os_{15}				Etanol/Ir_{15}				Etanol/Pt_{15}				Etanol/Au_{15}			
O-H	1.89	1.58	1.48	2.14	1.39	2.13	1.77	2.75	1.89	1.36	2.41	2.23	1.52	1.29	1.58	1.68
C-O	3.10	3.22	2.68	-1.26	2.34	2.04	1.86	-3.11	1.93	2.12	2.12	1.29	1.06	1.04	1.18	0.92
C-C	-0.96	-0.74	-0.66	0.16	-0.64	-0.57	-0.70	-0.25	-0.48	-0.58	-0.48	-0.29	-0.63	-0.27	-0.63	-0.23
C-H	-0.09	-0.47	-0.09	0.91	-0.10	-0.02	-0.05	-0.06	0.02	-0.39	-0.05	0.09	0.08	0.09	0.05	0.14
C-H	-0.18	-0.22	-0.15	-0.03	-0.30	-0.43	0.03	6.25	-0.37	-0.04	-0.32	-0.30	0.16	-0.20	0.20	-0.30
C-H	-0.36	-0.06	-0.15	-0.47	-0.02	-0.06	-0.26	-0.26	-0.11	-0.15	-0.11	-0.10	-0.28	0.02	-0.25	-0.04
C-H	-0.28	-0.21	-0.11	-0.12	-0.21	0.00	-0.01	0.59	-0.17	-0.02	-0.10	0.05	-0.30	-0.13	-0.24	-0.03
C-H	0.10	-0.11	-0.09	2.63	-0.10	-0.20	-0.24	-0.20	-0.11	0.48	-0.11	-0.14	-0.07	-0.03	0.10	-0.11
ligação	EG/Os_{15}				EG/Ir_{15}				EG/Pt_{15}				EG/Au_{15}			
O-H	2.04	0.36	0.97	1.30	1.64	1.55	0.17	0.31	1.31	1.86	2.04	0.10	0.88	0.63	1.00	0.35
O-H	1.70	1.33	1.49	-0.04	0.40	2.80	1.66	2.82	1.88	0.97	0.28	2.08	0.87	1.06	0.91	-0.12
C-O	2.37	2.71	2.46	2.53	1.82	1.54	1.73	2.34	1.78	1.76	0.74	1.10	0.89	1.12	-0.13	1.33
C-O	-0.02	-1.27	-1.12	0.33	1.30	-1.85	0.67	-1.31	-0.41	0.12	1.42	0.31	-0.30	0.09	-1.60	-0.41
C-C	0.65	0.22	0.38	-0.24	0.10	0.34	-0.68	-0.06	0.11	0.72	-0.22	-0.47	0.13	-0.24	0.25	-0.76
C-H	-0.66	-0.23	-0.54	-0.30	-0.13	-0.50	-0.18	-0.13	-0.15	-0.61	-0.37	-0.09	-0.40	0.06	3.73	-0.15
C-H	-0.31	-0.44	-0.28	-0.10	0.11	-0.14	-0.25	-0.27	-0.53	-0.12	0.23	-0.11	0.00	0.12	-0.23	0.12
C-H	0.00	0.52	1.14	-0.10	-0.46	3.71	-0.07	0.59	0.01	0.78	-0.03	0.02	0.06	0.04	0.17	0.35
C-H	-0.22	-0.05	-0.14	-0.09	-0.09	-0.10	0.01	-0.11	0.12	-0.23	-0.08	0.09	0.27	-0.25	-0.21	0.50

C.4 Energia de adsorção e interação das configurações dos conjuntos representativos

Na Figura 52 estão as energias de adsorção e interação para cada *cluster* TM$_{15}$

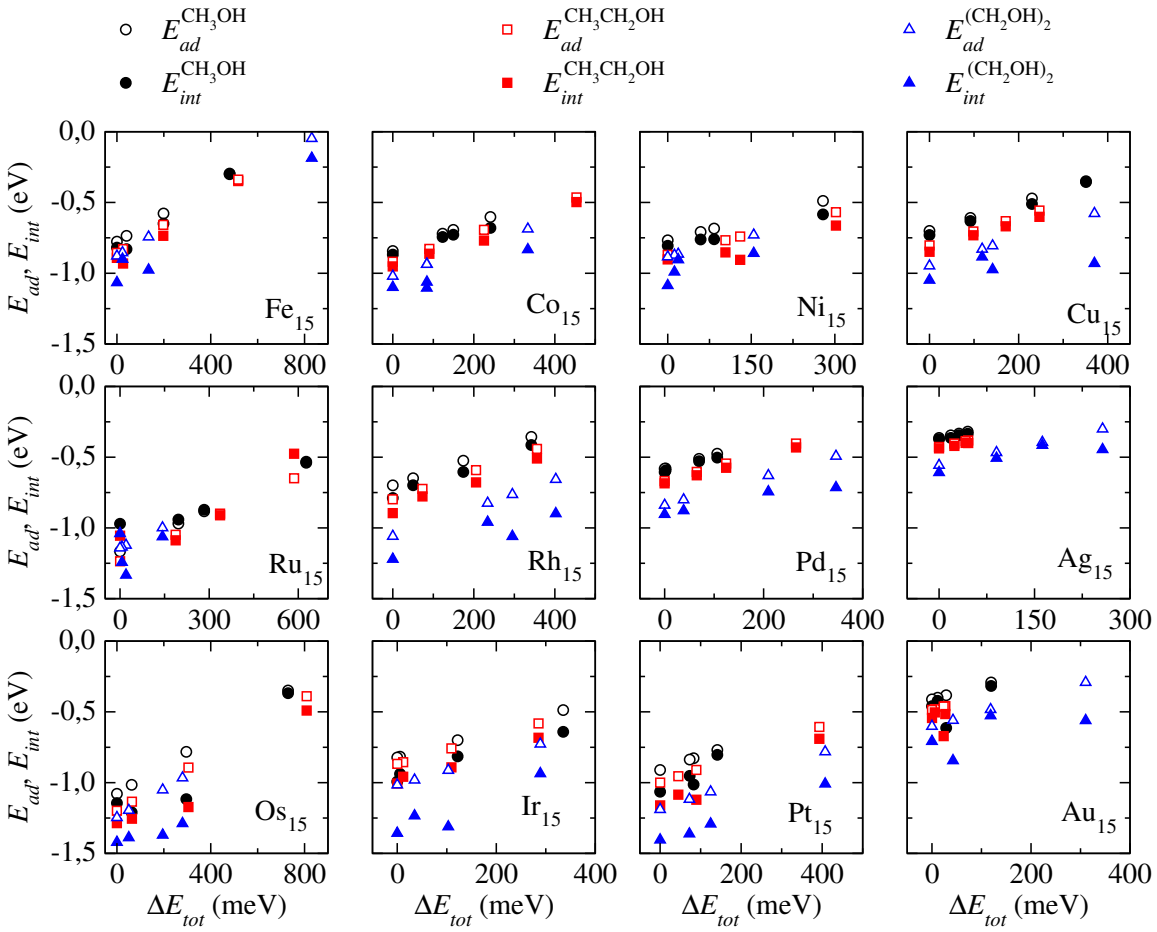


Figura 52: Valores das energias de adsorção e interação para cada TM$_{15}$.

C.5 Variação da densidade eletrônica das configurações dos conjuntos representativos

A diferença da densidade eletrônica nos sistemas adsorvidos dentro dos conjuntos representativos para os sistemas álcool/*cluster* estão apresentadas nas Figuras 53, 54 e 55 para os metais de transição 3*d*, 4*d* e 5*d*, respectivamente.

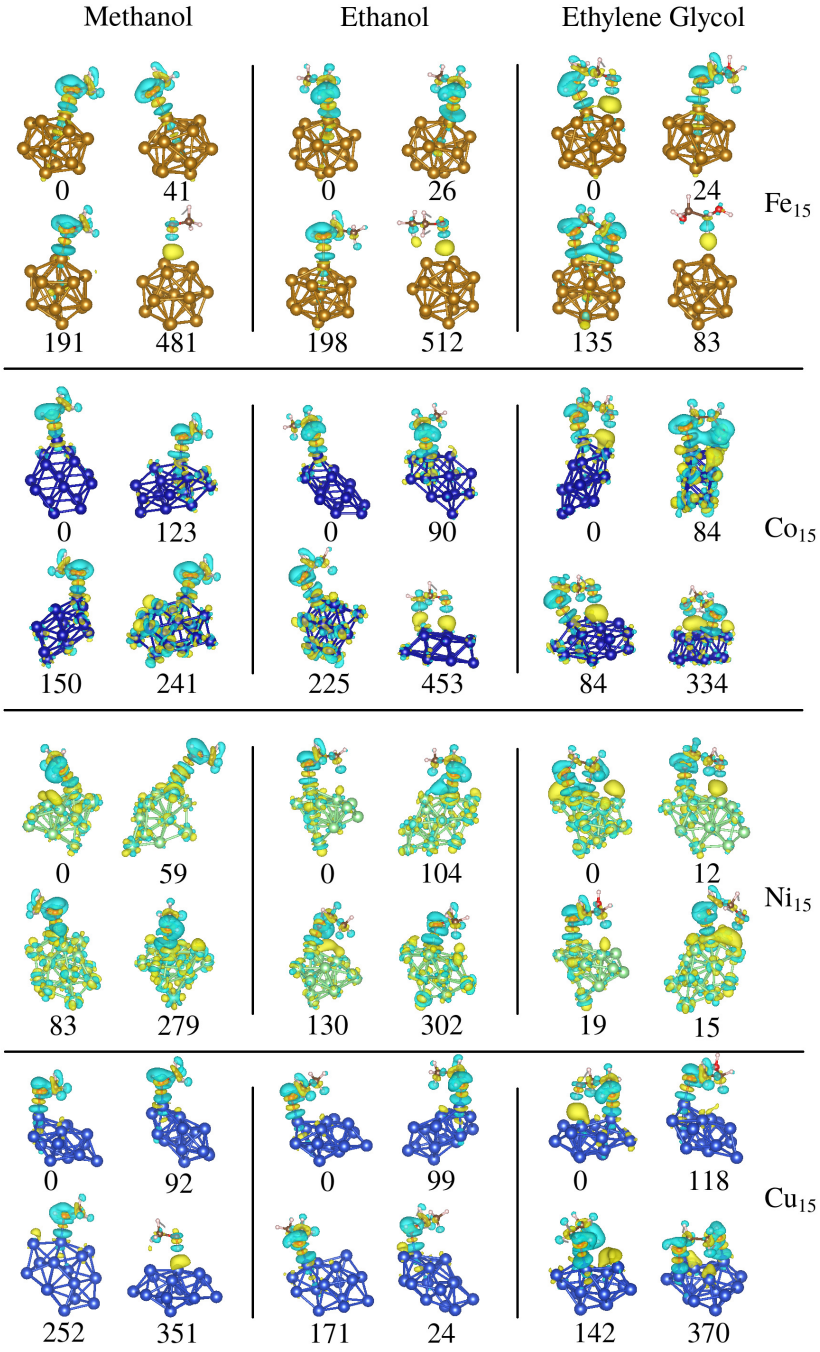


Figura 53: Isosuperfícies da diferença da densidade eletrônica para o metanol, etanol e etilenoglicol sobre os *clusters* de metais de transição 3*d*.

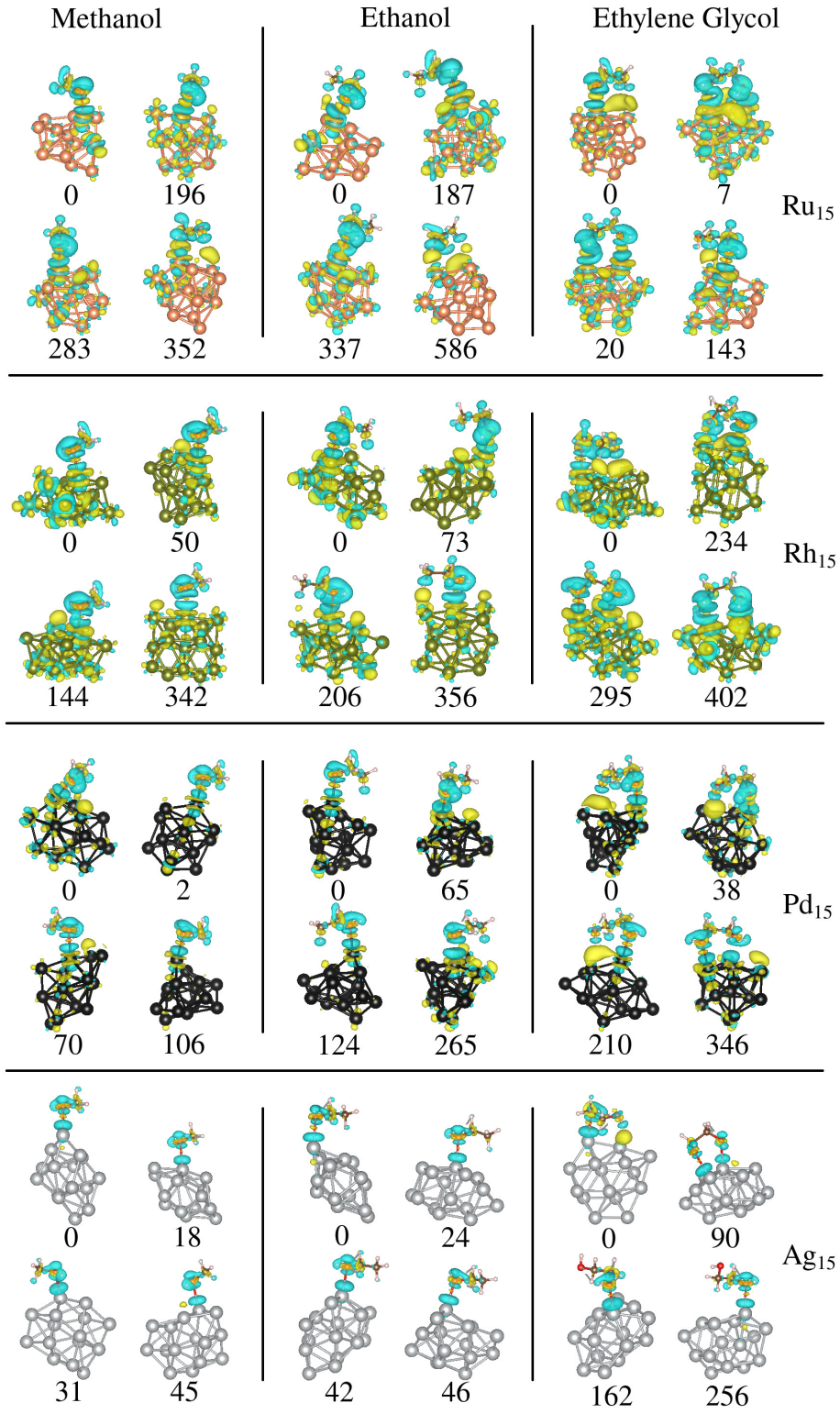


Figura 54: Isosuperfícies da diferença da densidade eletrônica para o metanol, etanol e etilenoglicol sobre os *clusters* de metais de transição 4*d*.

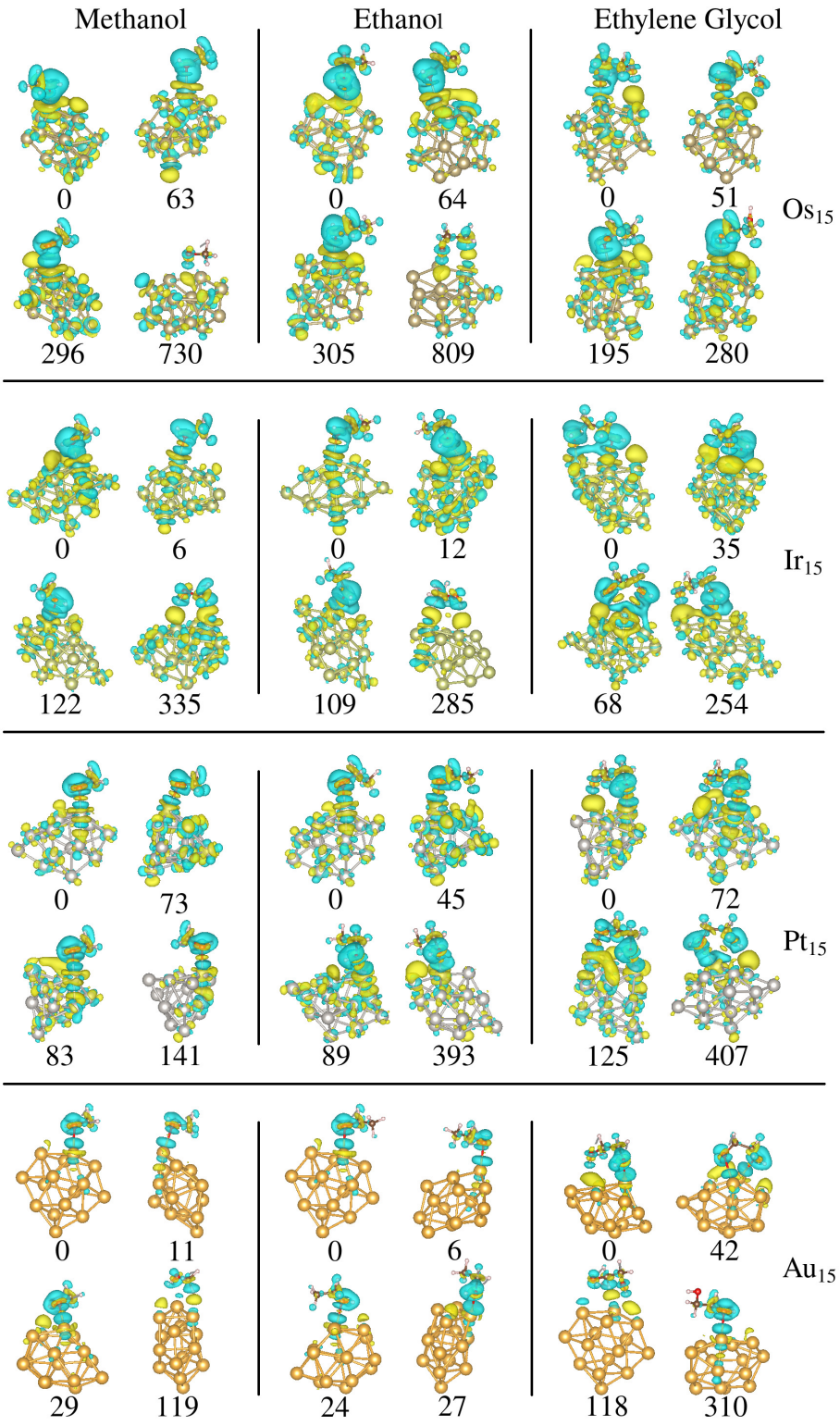


Figura 55: Isosuperfícies da diferença da densidade eletrônica para o metanol, etanol e etilenoglicol sobre os *clusters* de metais de transição 5*d*.

C.6 Densidade de Estados das configurações dos conjuntos representativos

A densidade de estados dos sistemas adsorvidos dentro dos conjuntos representativos para os sistemas álcool/*cluster* estão apresentadas nas Figuras 56, 57 e 58 para os metais de transição 3*d*, 4*d* e 5*d*, respectivamente.

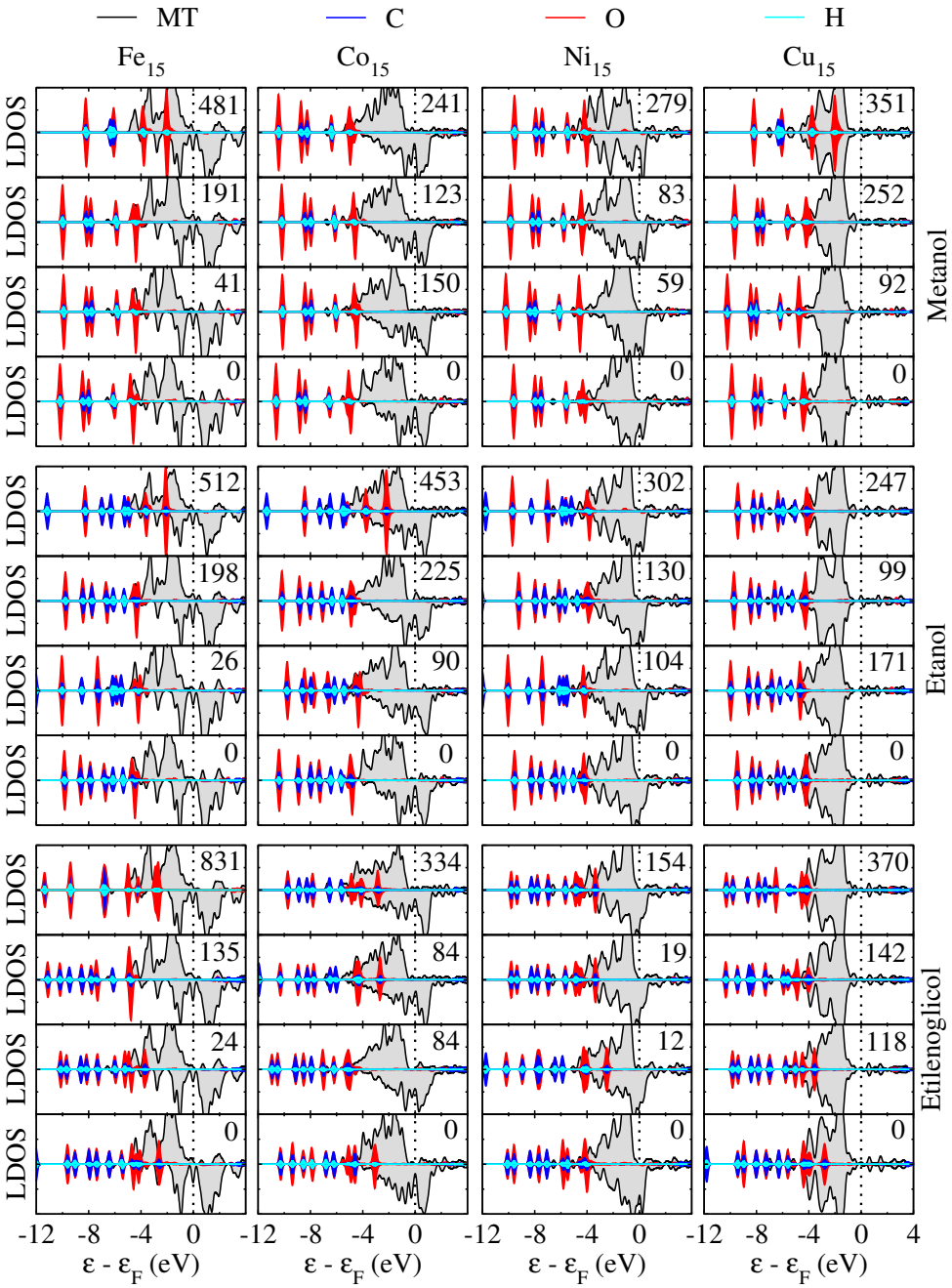


Figura 56: Densidade de estados por átomo da molécula de álcool e média dos átomos dos metais de transição 3*d* que interagem com a molécula no sistema adsorvido.

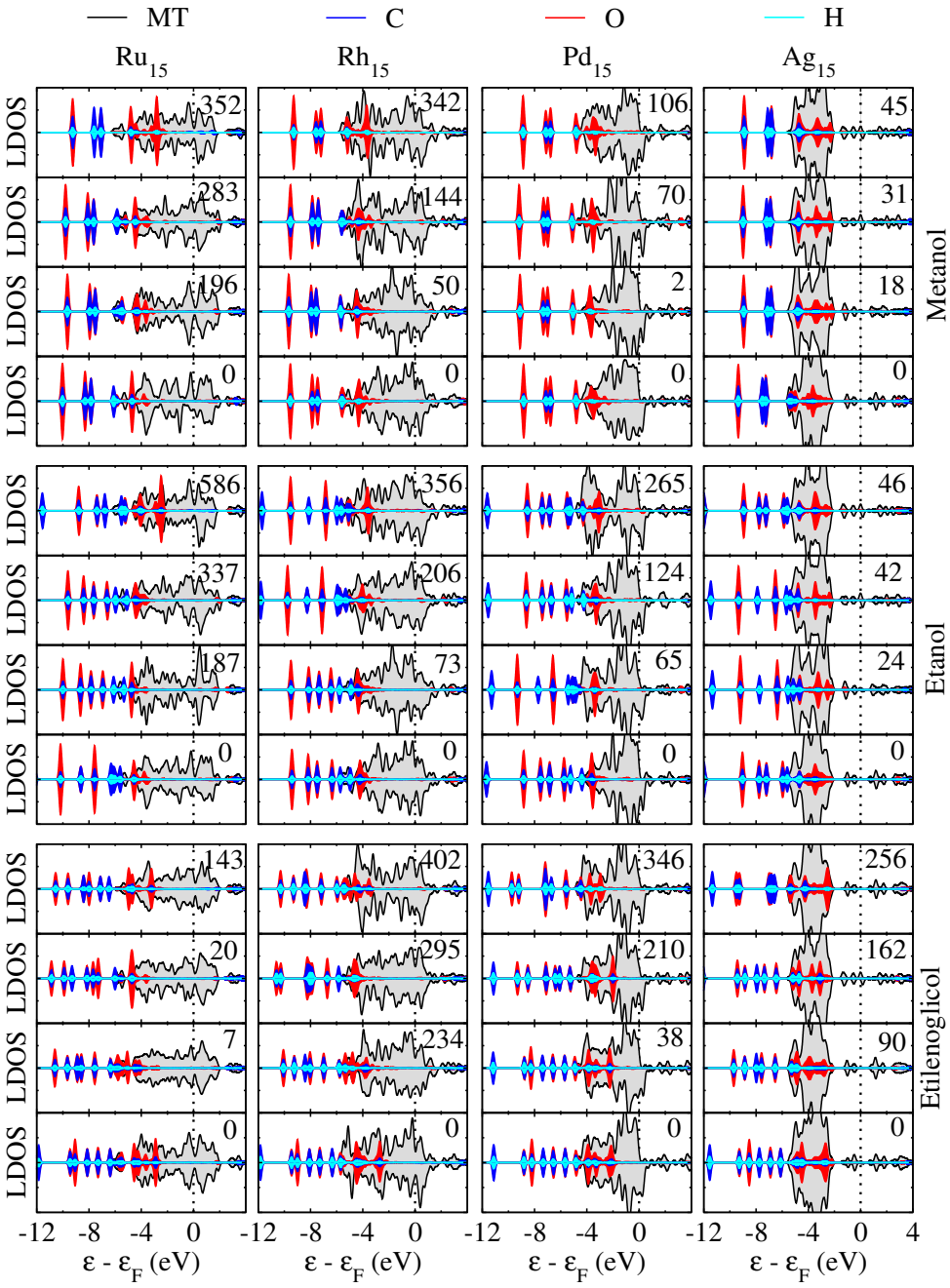


Figura 57: Densidade de estados por átomo da molécula de álcool e média dos átomos dos metais de transição 4*d* que interagem com a molécula no sistema adsorvido.

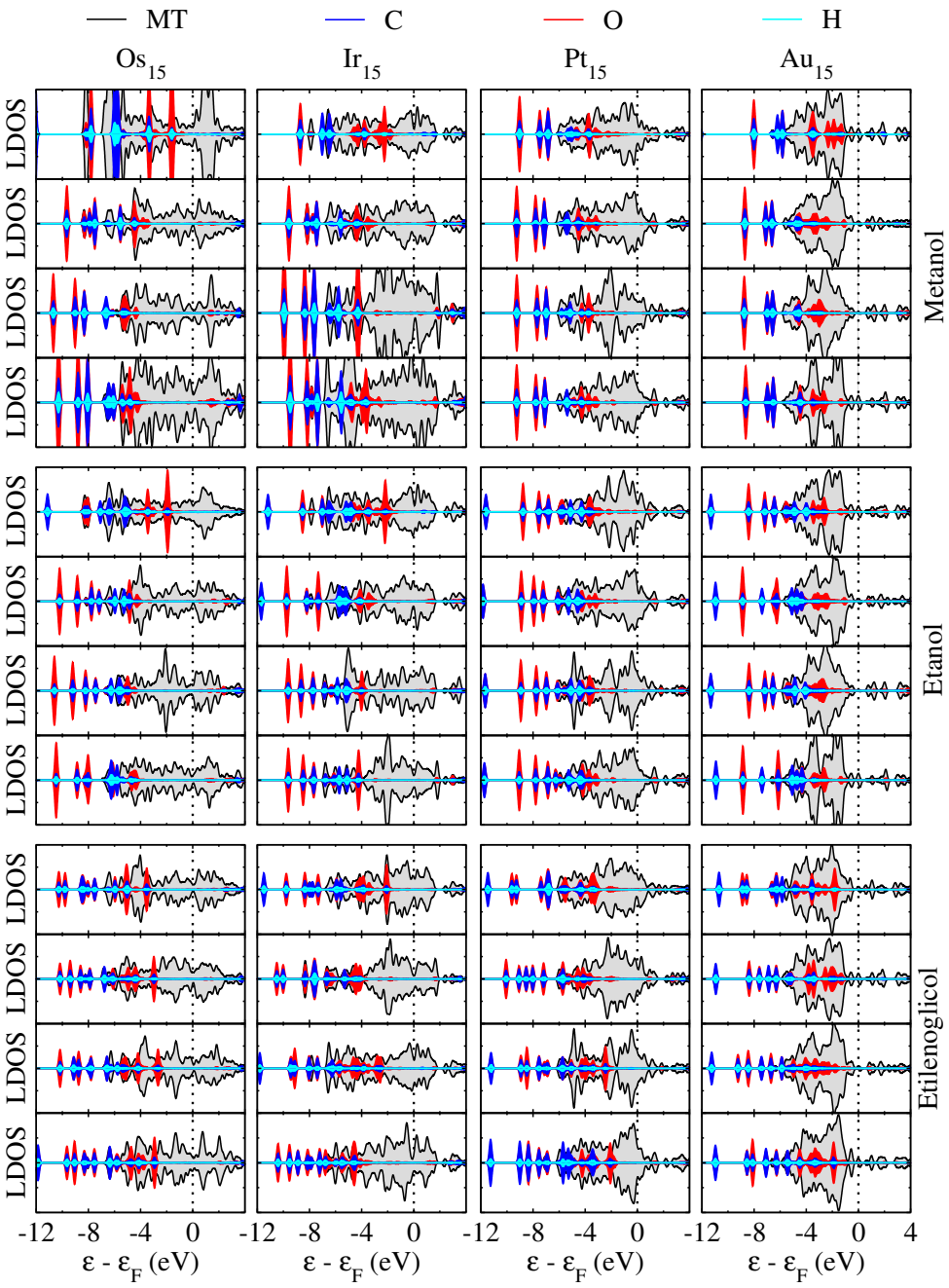


Figura 58: Densidade de estados por átomo da molécula de álcool e média dos átomos dos metais de transição 5*d* que interagem com a molécula no sistema adsorvido.

C.7 Carga Efetiva de Bader das configurações dos conjuntos representativos

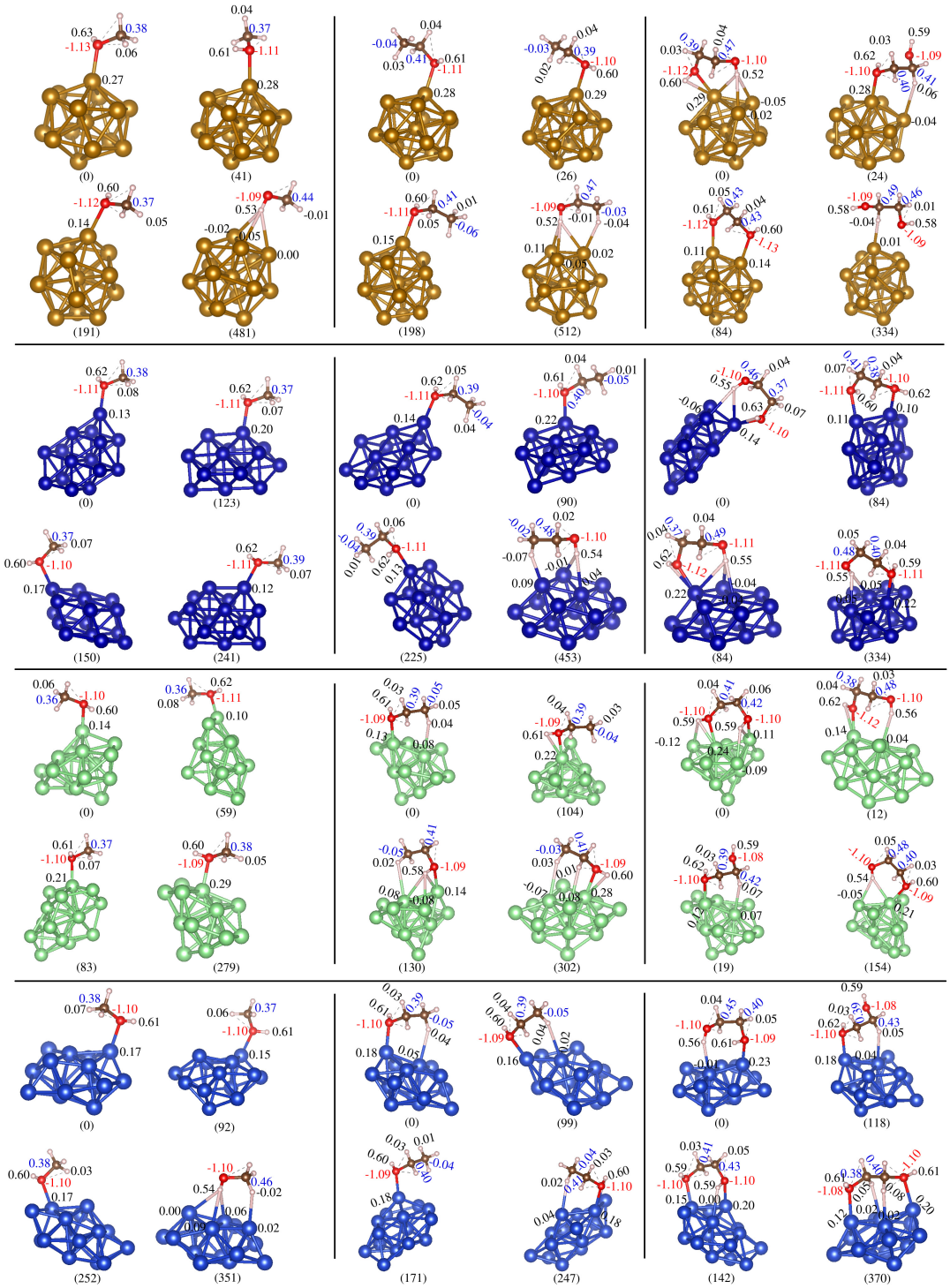


Figura 59: Carga efetiva sobre alguns dos átomos na molécula de álcool e nos metais de transição 3*d* que interagem com a molécula.

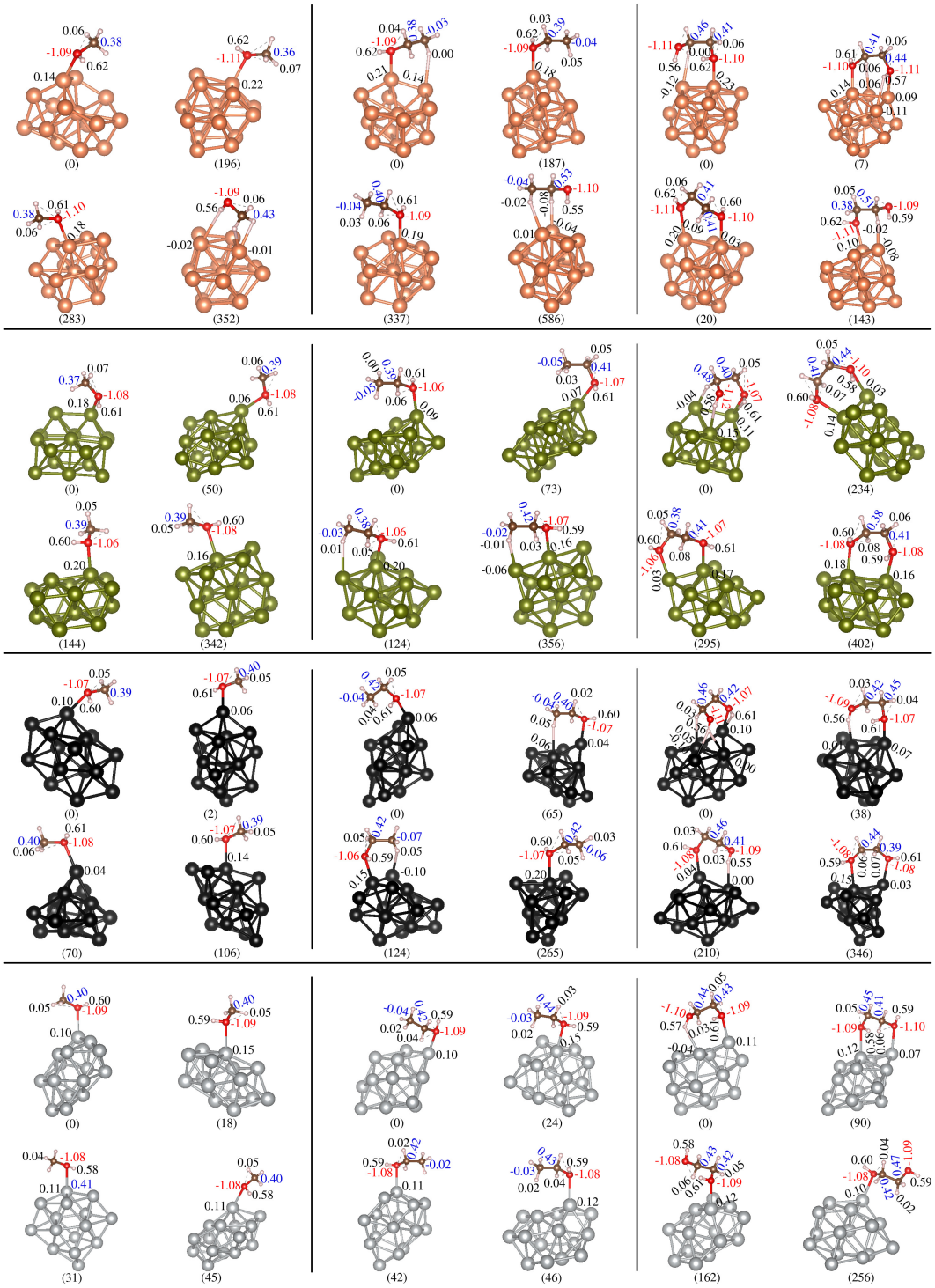


Figura 60: Carga efetiva sobre alguns dos átomos na molécula de álcool e nos metais de transição 4*d* que interagem com a molécula.

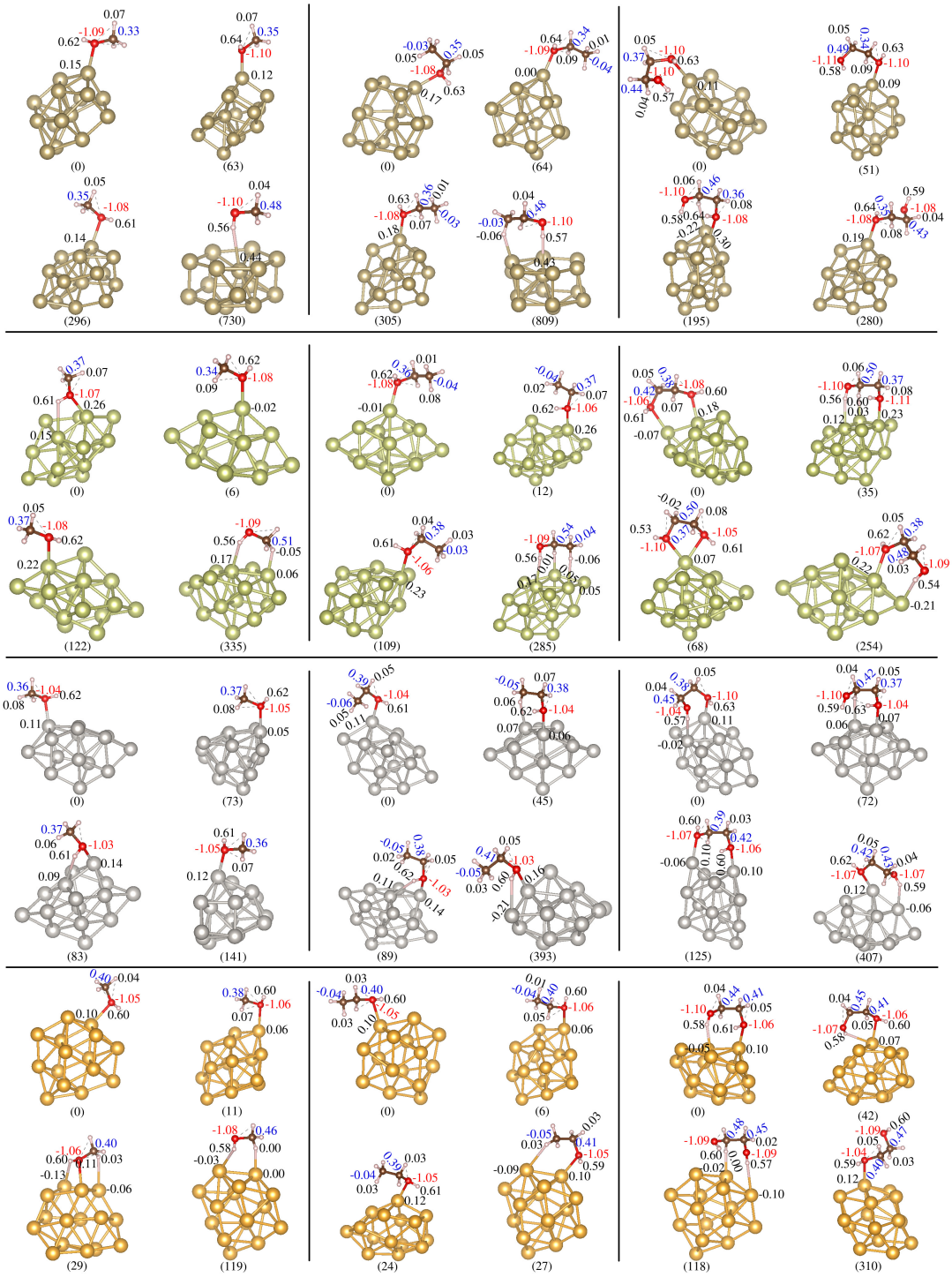


Figura 61: Carga efetiva sobre alguns dos átomos na molécula de álcool e nos metais de transição 5*d* que interagem com a molécula.

APÊNDICE D – SUPERFÍCIES DOPADAS

Tabela 11: Energia Total, E_{tot} (in eV), energia relativa, ΔE_{tot} (em eV), referente à configuração $Pt_8MT_1/Pt(100)$ (i.e., na qual o metal de transição dopante está na superfíicie para cada sistemaPtTM(100)), momento magnético total, m_{tot}, e local, m_{loc}^{MT}, (em μ_B).

Sistema	E_{tot} (eV)	ΔE_{tot} (eV)	m_{tot} (μ_B)	m_{loc}^{MT} (μ_B)
$Pt_9/Pt_8Fe_1/Pt_9/Pt(100)$	−288,472 298 54	−0,63	4,44	3,26
$Pt_9/Pt_9/Pt_8Fe_1/Pt(100)$	−288,422 854 11	−0,58	4,22	3,21
$Pt_8Fe_1/Pt_9/Pt_9/Pt(100)$	−287,842 768 92	0,00	3,39	3,31
$Pt_9/Pt_9/Pt_8Co_1/Pt(100)$	−286,615 938 37	−0,63	3,34	2,11
$Pt_9/Pt_8Co_1/Pt_9/Pt(100)$	−286,594 378 06	−0,61	2,96	2,09
$Pt_8Co_1/Pt_9/Pt_9/Pt(100)$	−285,987 750 16	0,00	2,10	2,09
$Pt_9/Pt_8Ni_1/Pt_9/Pt(100)$	−285,041 366 56	−0,48	0,83	0,75
$Pt_9/Pt_9/Pt_8Ni_1/Pt(100)$	−284,984 584 79	−0,42	1,00	0,75
$Pt_8Ni_1/Pt_9/Pt_9/Pt(100)$	−284,563 726 90	0,00	0,13	0,40
$Pt_9/Pt_9/Pt_8Ru_1/Pt(100)$	−288,448 114 33	−0,79	0,00	0,00
$Pt_9/Pt_8Ru_1/Pt_9/Pt(100)$	−287,654 526 41	−0,69	1,82	0,49
$Pt_8Ru_1/Pt_9/Pt_9/Pt(100)$	−284,670 765 14	0,00	2,17	1,54
$Pt_9/Pt_9/Pt_8Rh_1/Pt(100)$	−286,538 080 53	−0,41	0,56	0,15
$Pt_9/Pt_8Rh_1/Pt_9/Pt(100)$	−286,532 148 42	−0,40	0,43	0,02
$Pt_8Rh_1/Pt_9/Pt_9/Pt(100)$	−286,132 826 61	0,00	1,12	0,32
$Pt_9/Pt_9/Pt_8Pd_1/Pt(100)$	−284,535 945 74	0,13	0,05	0,00
$Pt_9/Pt_8Pd_1/Pt_9/Pt(100)$	−284,570 597 23	0,10	0,00	0,00
$Pt_8Pd_1/Pt_9/Pt_9/Pt(100)$	−284,670 765 14	0,00	0,18	0,00

Tabela 12: Número de coordenação efetiva (em *NNN*) e média do comprimento de ligação ponderado (em Å), para a Pt nas três primeiras camadas ($ECN_{Pt\text{-}L1}$, $d_{av}^{Pt\text{-}L1}$; $ECN_{Pt\text{-}L2}$, $d_{av}^{Pt\text{-}L2}$; $ECN_{Pt\text{-}L3}$ e $d_{av}^{Pt\text{-}L3}$) e para os outros metais de transição dopantes (ECN_{MT} e d_{av}^{MT}) nos diferentes substratos.

Sistema	$ECN_{Pt\text{-}L1}$	$d_{av}^{Pt\text{-}L1}$ (Å)	$ECN_{Pt\text{-}L2}$	$d_{av}^{Pt\text{-}L2}$ (Å)	$ECN_{Pt\text{-}L3}$	$d_{av}^{Pt\text{-}L3}$ (Å)	ECN_{MT}	d_{av}^{MT} (Å)
Pt(100)	8,02	2,77	12,02	2,77	12,01	2,77	-	-
$Pt_9/Pt_8Fe_1/Pt_9/Pt(100)$	7,99	2,75	11,97	2,76	11,97	2,76	12,34	2,72
$Pt_9/Pt_9/Pt_8Fe_1/Pt(100)$	7,98	2,77	12,00	2,76	12,00	2,76	12,34	2,73
$Pt_8Fe_1/Pt_9/Pt_9/Pt(100)$	8,03	2,76	12,01	2,77	11,99	2,77	7,93	2,77
$Pt_9/Pt_9/Pt_8Co_1/Pt(100)$	7,98	2,77	12,00	2,76	12,00	2,76	12,35	2,73
$Pt_9/Pt_8Co_1/Pt_9/Pt(100)$	7,98	2,75	11,99	2,76	11,98	2,76	12,37	2,72
$Pt_8Co_1/Pt_9/Pt_9/Pt(100)$	7,99	2,76	12,00	2,76	11,97	2,77	8,25	2,71
$Pt_9/Pt_8Ni_1/Pt_9/Pt(100)$	7,98	2,75	11,99	2,76	12,00	2,76	12,37	2,72
$Pt_9/Pt_9/Pt_8Ni_1/Pt(100)$	7,98	2,77	12,00	2,76	12,01	2,76	12,31	2,73
$Pt_8Ni_1/Pt_9/Pt_9/Pt(100)$	7,96	2,76	12,01	2,76	11,97	2,77	8,44	2,69
$Pt_9/Pt_9/Pt_8Ru_1/Pt(100)$	8,00	2,77	12,01	2,76	11,99	2,76	12,24	2,74
$Pt_9/Pt_8Ru_1/Pt_9/Pt(100)$	8,00	2,76	12,01	2,76	11,99	2,76	12,25	2,74
$Pt_8Ru_1/Pt_9/Pt_9/Pt(100)$	7,96	2,77	12,01	2,76	11,98	2,77	8,45	2,71
$Pt_9/Pt_9/Pt_8Rh_1/Pt(100)$	8,01	2,77	12,02	2,76	12,01	2,77	12,13	2,75
$Pt_9/Pt_8Rh_1/Pt_9/Pt(100)$	8,01	2,76	12,02	2,76	12,01	2,76	12,16	2,75
$Pt_8Rh_1/Pt_9/Pt_9/Pt(100)$	7,99	2,76	12,02	2,76	11,99	2,77	8,23	2,73
$Pt_9/Pt_9/Pt_8Pd_1/Pt(100)$	8,01	2,77	12,02	2,77	12,01	2,77	12,05	2,76
$Pt_9/Pt_8Pd_1/Pt_9/Pt(100)$	8,02	2,77	12,02	2,77	12,01	2,77	12,07	2,76
$Pt_8Pd_1/Pt_9/Pt_9/Pt(100)$	8,05	2,76	12,02	2,77	12,00	2,77	7,72	2,80

APÊNDICE E – CONFIGURAÇÕES DE ADSORÇÃO DO EG SOBRE AS SUPERFÍCIES DOPADAS E NÃO DOPADAS

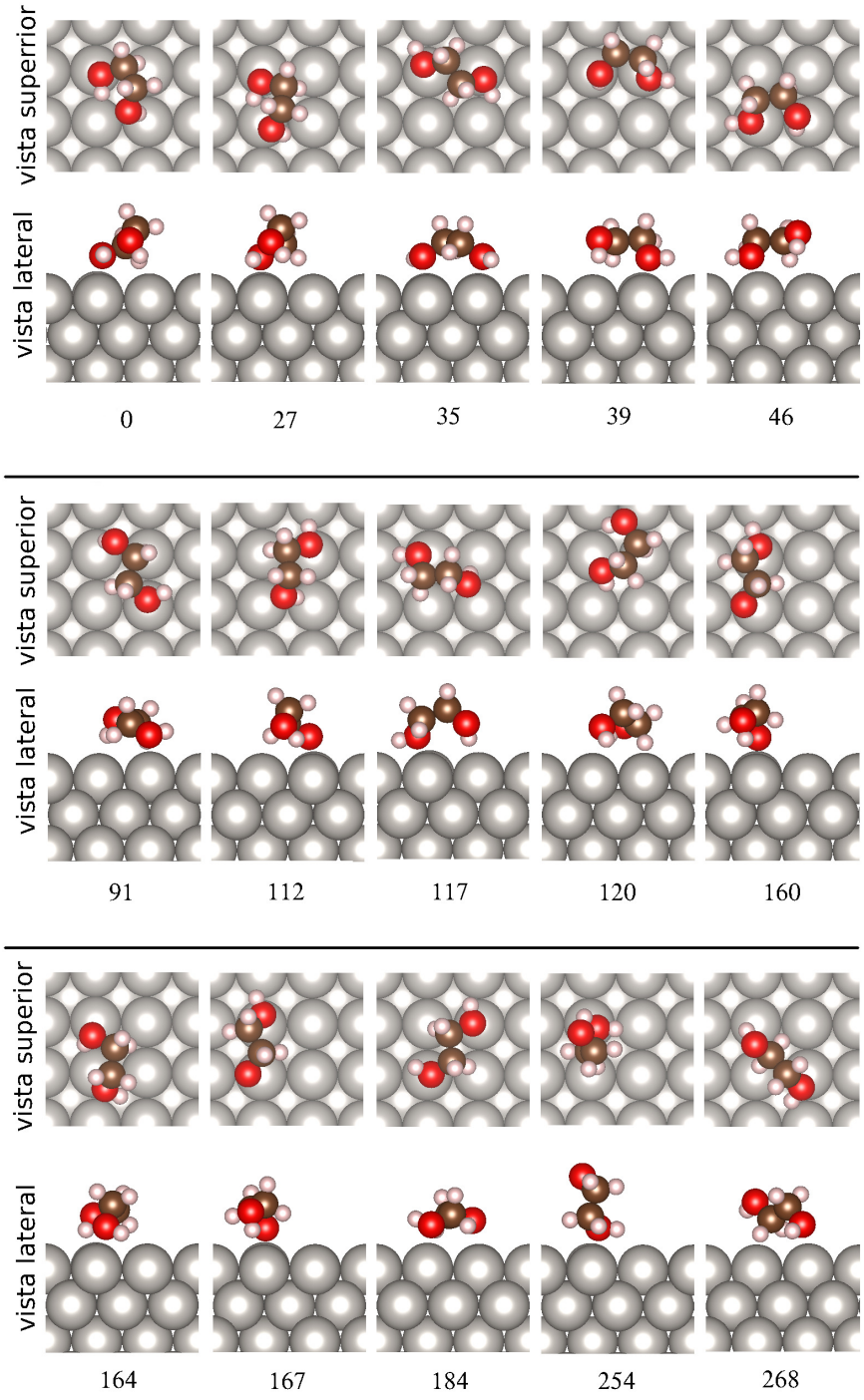


Figura 62: Configurações do EG/Pt(100) e suas energias relativas em meV referentes à configuração de mais baixa energia variando o isômero e a orientação desta molécula.

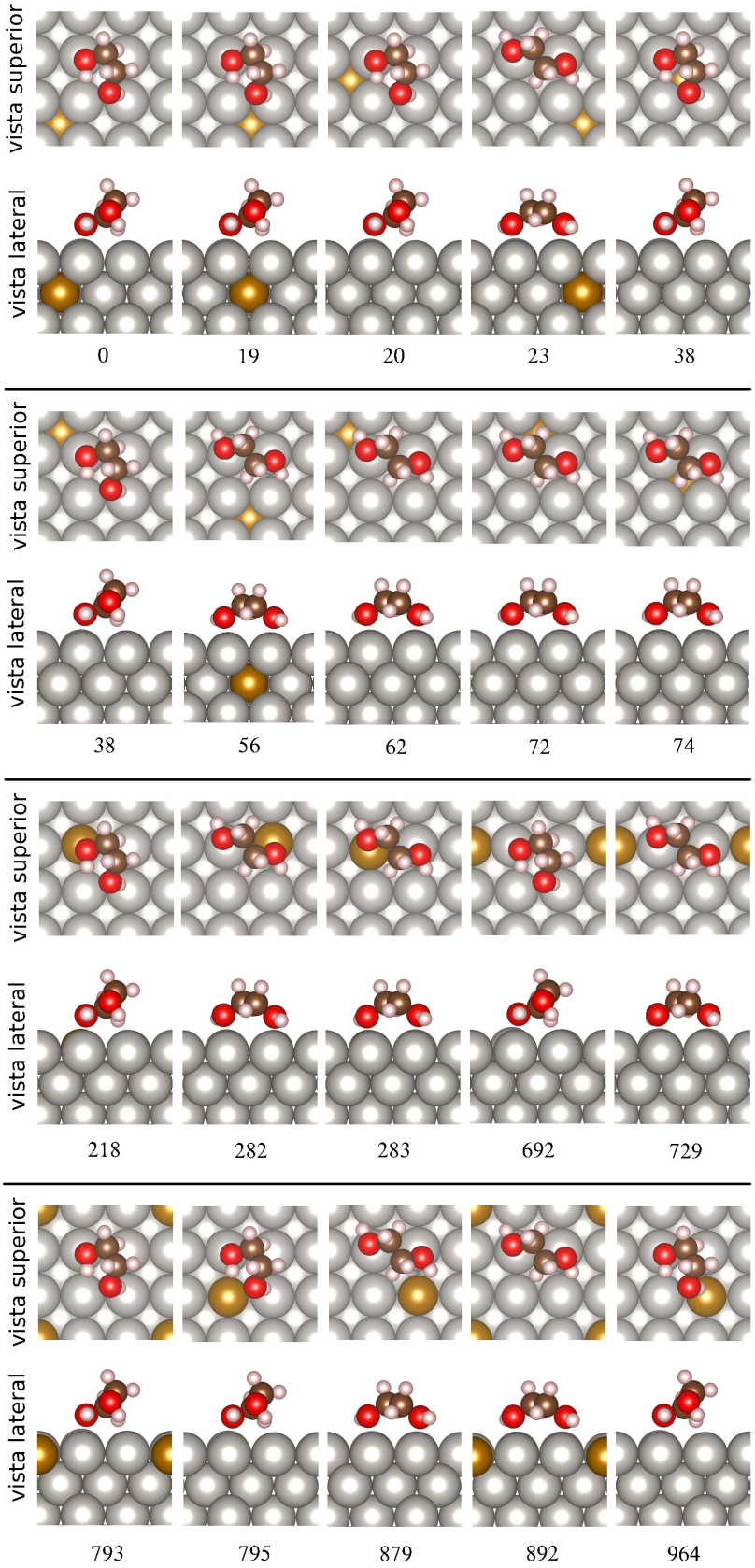


Figura 63: Configurações EG/Pt_9/Pt_8Fe_1/Pt(100) e EG/Pt_8Fe_1/Pt_9/Pt(100) e suas energias relativas em (meV) referentes à configuração de mais baixa energia.

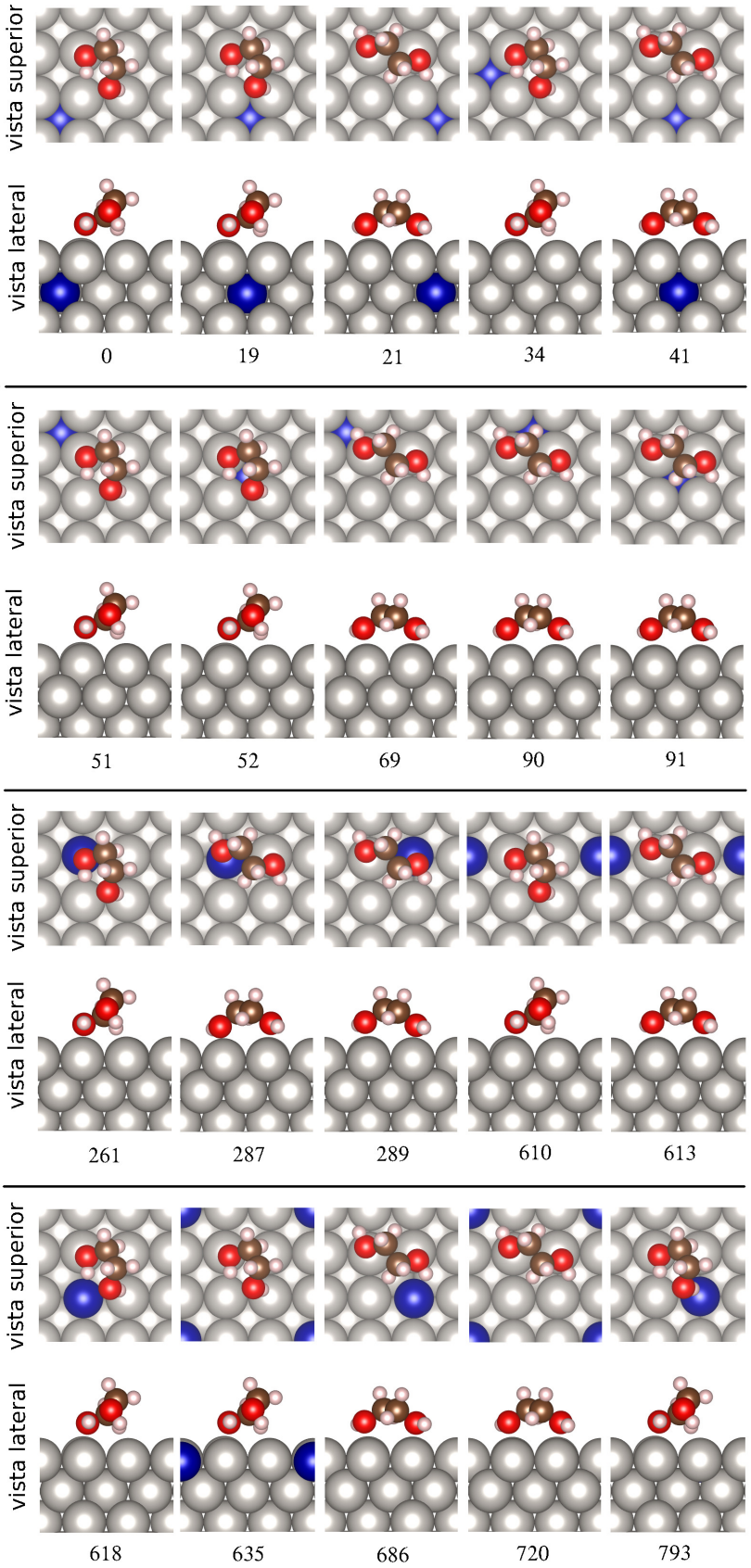


Figura 64: Configurações EG/Pt_9/Pt_8Co_1/Pt(100) e EG/Pt_8Co_1/Pt_9/Pt(100) e suas energias relativas em (meV) referentes à configuração de mais baixa energia.

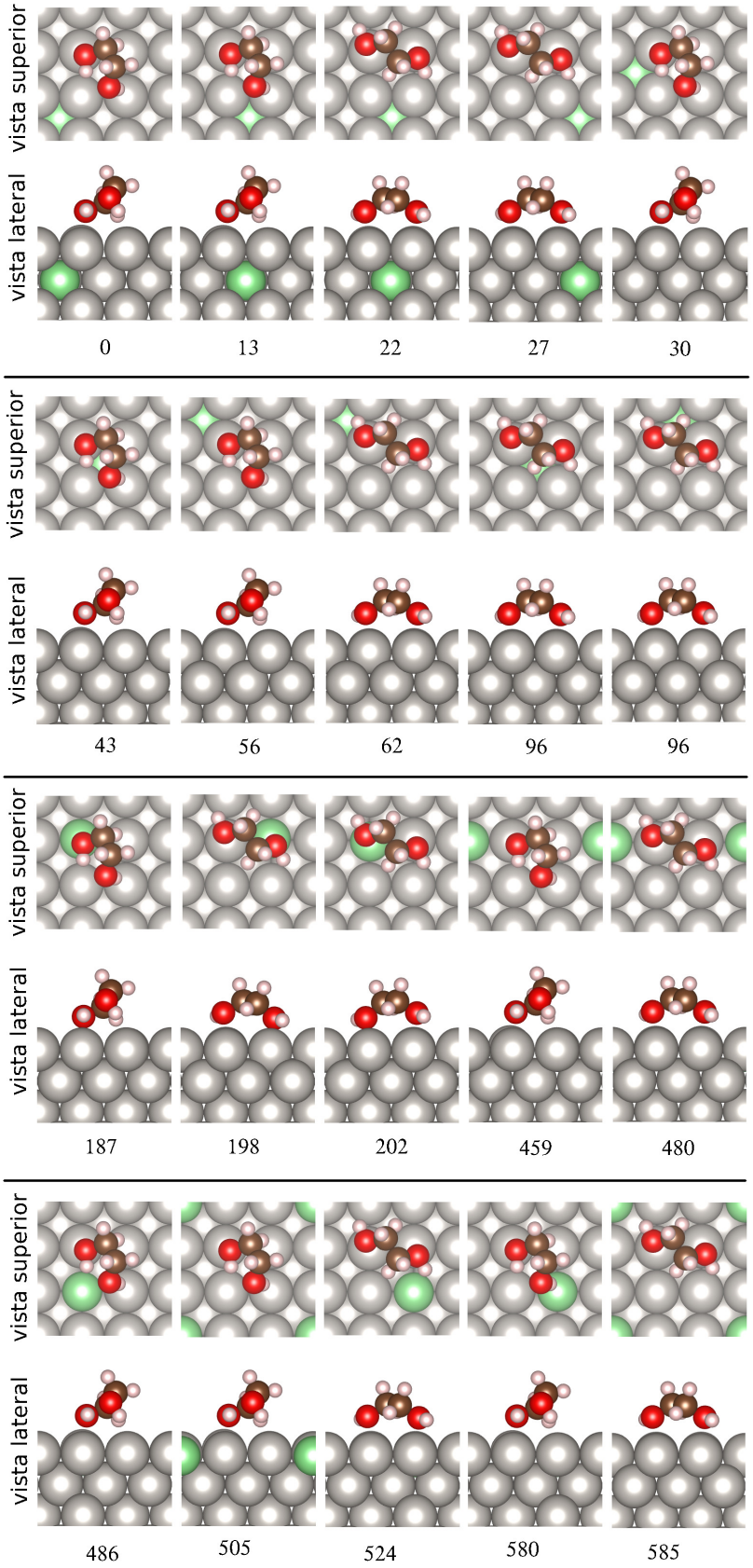


Figura 65: Configurações $EG/Pt_9/Pt_8Ni_1/Pt(100)$ e $EG/Pt_8Ni_1/Pt_9/Pt(100)$ e suas energias relativas em (meV) referentes à configuração de mais baixa energia.

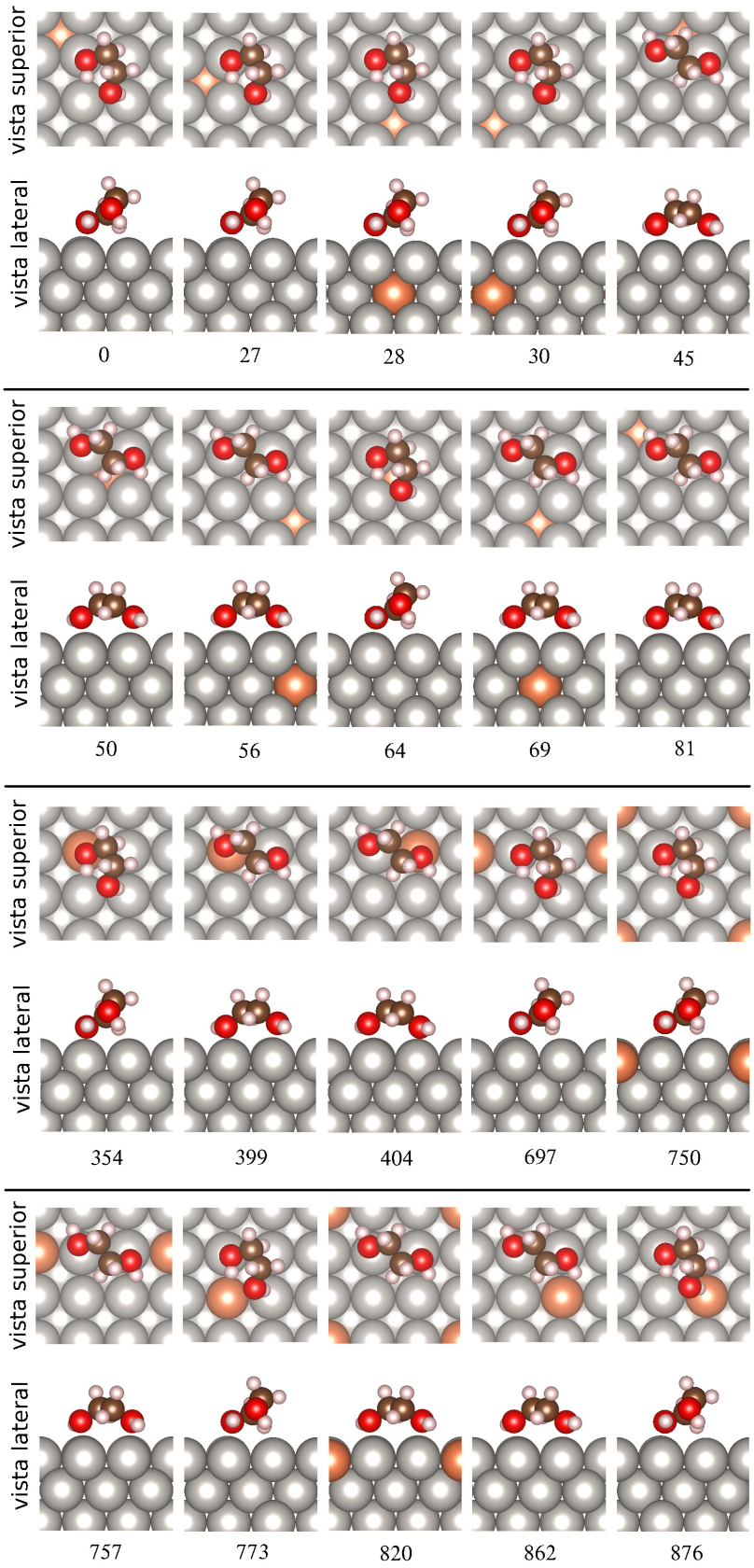


Figura 66: Configurações EG/Pt_9/Pt_8Ru_1/Pt(100) e EG/Pt_8Ru_1/Pt_9/Pt(100) e suas energias relativas em (meV) referentes à configuração de mais baixa energia.

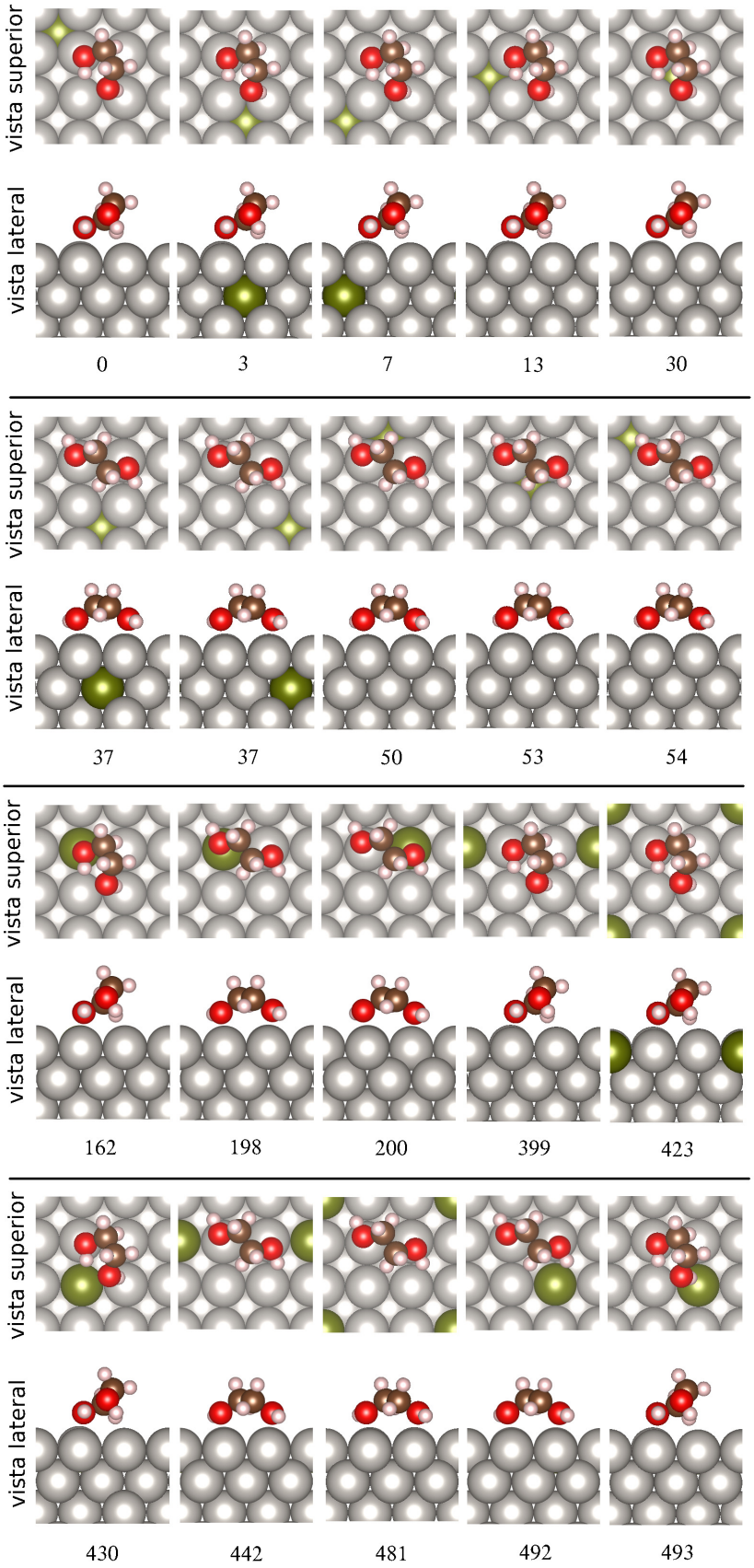


Figura 67: Configurações $EG/Pt_9/Pt_8Rh_1/Pt(100)$ e $EG/Pt_8Rh_1/Pt_9/Pt(100)$ e suas energias relativas em (meV) referentes à configuração de mais baixa energia.

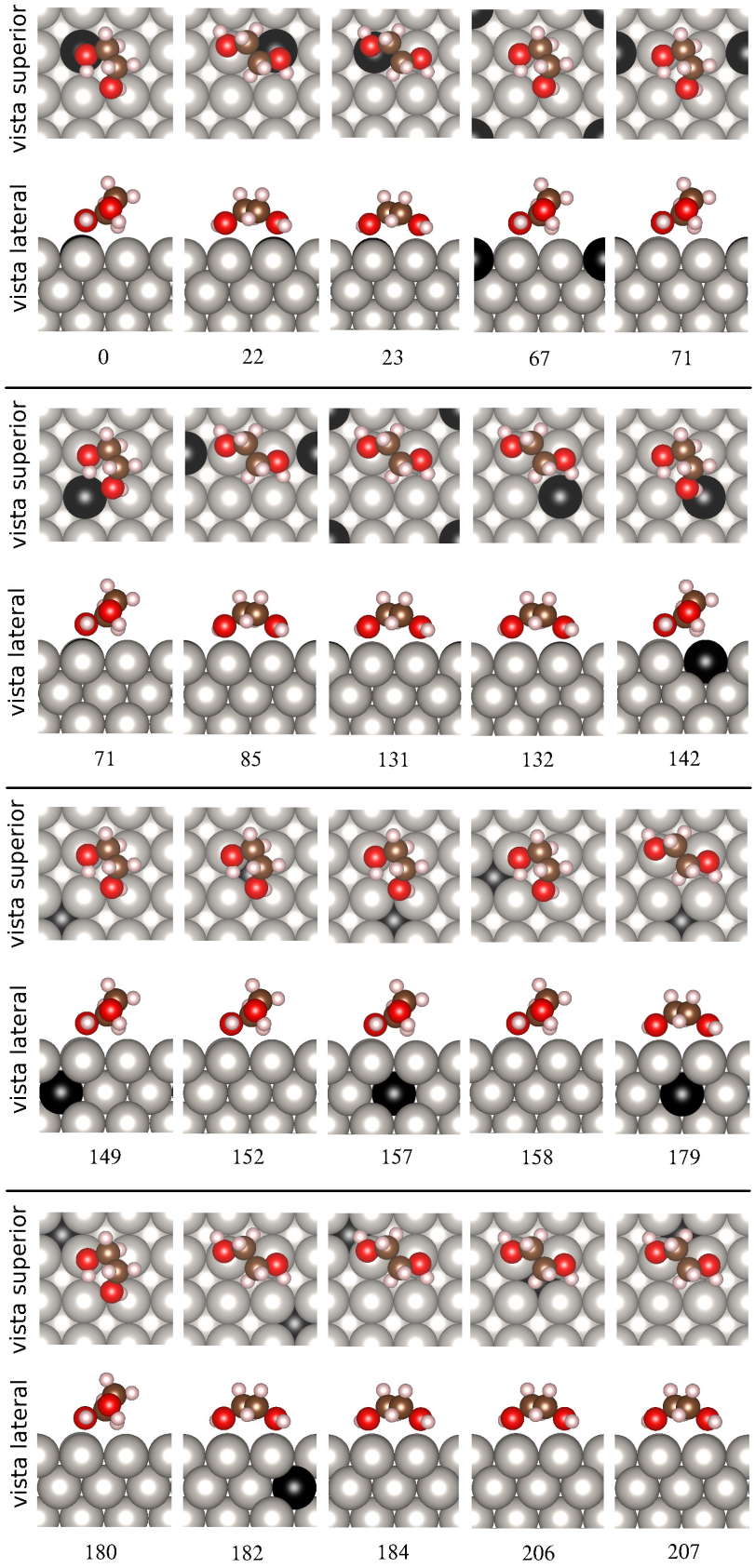


Figura 68: Configurações $EG/Pt_9/Pt_8Pd_1/Pt(100)$ e $EG/Pt_8Pd_1/Pt_9/Pt(100)$ e suas energias relativas em (meV) referentes à configuração de mais baixa energia.

APÊNDICE F – PARÂMETROS ESTRUTURAIS DOS SISTEMAS ADSORVIDOS

Tabela 13: Variação nas distâncias C–C, C–O, O–H no etilenoglicol devido à adsorção sobre substratos dopado e não dopado.

sistema/Pt(100)	$\Delta d_{C_1-C_2}$ (%)	$\Delta d_{C_1-O_1}$ (%)	$\Delta d_{C_2-O_2}$ (%)	$\Delta d_{O_1-H_1}$ (%)	$\Delta d_{O_2-H_2}$ (%)
EG^{2O}	0,53	1,40	1,36	1,33	1,48
EG^{1O}	0,45	1,70	−0,51	2,11	1,97
$EG^{2O}/Pt_8Fe_1/Pt_9$	0,35	1,64	1,33	2,25	1,75
$EG^{1O}/Pt_8Fe_1/Pt_9$	0,45	1,88	−0,53	2,41	2,16
$EG^{2O}/Pt_9/Pt_8Fe_1$	0,49	1,53	1,32	1,35	1,50
$EG^{1O}/Pt_9/Pt_8Fe_1$	0,43	1,60	−0,45	1,97	1,92
$EG^{2O}/Pt_8Co_1/Pt_9$	0,30	1,51	1,41	1,92	1,77
$EG^{1O}/Pt_8Co_1/Pt_9$	0,35	1,42	−0,64	2,03	2,14
$EG^{2O}/Pt_9/Pt_8Co_1$	0,45	1,59	1,35	1,43	1,55
$EG^{1O}/Pt_9/Pt_8Co_1$	0,47	1,64	−0,47	2,01	1,96
$EG^{2O}/Pt_8Ni_1/Pt_9$	0,19	1,69	1,37	2,05	1,72
$EG^{1O}/Pt_8Ni_1/Pt_9$	0,37	1,42	−0,68	2,18	2,14
$EG^{2O}/Pt_9/Pt_8Ni_1$	0,44	1,41	1,38	1,40	1,56
$EG^{1O}/Pt_9/Pt_8Ni_1$	0,45	1,71	−0,48	2,09	1,96
$EG^{2O}/Pt_8Ru_1/Pt_9$	0,22	1,97	1,34	1,76	1,91
$EG^{1O}/Pt_8Ru_1/Pt_9$	0,76	2,19	−0,51	2,70	2,24
$EG^{2O}/Pt_9/Pt_8Ru_1$	0,54	1,44	1,41	1,49	1,28
$EG^{1O}/Pt_9/Pt_8Ru_1$	0,50	1,67	−0,53	2,04	2,05
$EG^{2O}/Pt_8Rh_1/Pt_9$	0,33	1,76	1,34	1,58	1,76
$EG^{1O}/Pt_8Rh_1/Pt_9$	0,61	1,86	−0,53	2,31	2,12
$EG^{2O}/Pt_9/Pt_8Rh_1$	0,50	1,44	1,42	1,28	1,44
$EG^{1O}/Pt_9/Pt_8Rh_1$	0,46	1,73	−0,51	2,06	2,01
$EG^{2O}/Pt_8Pd_1/Pt_9$	0,53	1,13	1,52	1,36	1,36
$EG^{1O}/Pt_8Pd_1/Pt_9$	0,29	1,24	−0,52	1,70	1,91
$EG^{2O}/Pt_9/Pt_8Pd_1$	0,51	1,45	1,41	1,35	1,49
$EG^{1O}/Pt_9/Pt_8Pd_1$	0,44	1,70	−0,49	2,12	1,99

Tabela 14: Menores distâncias perpendiculares dos átomos C, O e H do etilenoglicol ao átomo de metal na superfície do substrato dopado e não dopado.

sistema/Pt(100)	d_{C_1-Pt} (Å)	d_{C_2-Pt} (Å)	d_{O_1-Pt} (Å)	d_{O_2-Pt} (Å)	$d^{\perp}_{C_1-Pt}$ (Å)	$d^{\perp}_{C_2-Pt}$ (Å)	$d^{\perp}_{O_1-Pt}$ (Å)	$d^{\perp}_{O_2-Pt}$ (Å)
EG^{2O}	3,27	3,27	2,35	2,36	3,11	3,08	2,35	2,36
EG^{1O}	3,21	3,98	2,27	3,40	2,90	3,77	2,35	3,17
$EG^{2O}/Pt_8Fe_1/Pt_9$	3,23	3,29	2,20	2,34	3,04	3,09	2,21	2,32
$EG^{1O}/Pt_8Fe_1/Pt_9$	3,09	3,95	2,13	3,38	2,82	3,70	2,26	3,13
$EG^{2O}/Pt_9/Pt_8Fe_1$	3,26	3,29	2,32	2,37	3,12	3,09	2,35	2,35
$EG^{1O}/Pt_9/Pt_8Fe_1$	3,23	3,97	2,30	3,42	2,92	3,79	2,36	3,19
$EG^{2O}/Pt_8Co_1/Pt_9$	3,17	3,26	2,14	2,32	3,00	3,04	2,11	2,31
$EG^{1O}/Pt_8Co_1/Pt_9$	3,06	3,94	2,12	3,39	2,75	3,68	2,16	3,12
$EG^{2O}/Pt_9/Pt_8Co_1$	3,25	3,28	2,32	2,36	3,12	3,09	2,35	2,34
$EG^{1O}/Pt_9/Pt_8Co_1$	3,22	3,97	2,28	3,41	2,92	3,79	2,36	3,18
$EG^{2O}/Pt_8Ni_1/Pt_9$	3,09	3,25	2,05	2,33	2,91	3,03	1,98	2,32
$EG^{1O}/Pt_8Ni_1/Pt_9$	3,01	3,90	2,04	3,38	2,69	3,64	2,06	3,08
$EG^{2O}/Pt_9/Pt_8Ni_1$	3,27	3,27	2,34	2,34	3,12	3,09	2,34	2,33
$EG^{1O}/Pt_9/Pt_8Ni_1$	3,21	3,98	2,27	3,41	2,92	3,79	2,35	3,19
$EG^{2O}/Pt_8Ru_1/Pt_9$	3,26	3,22	2,21	2,35	3,00	3,05	2,11	2,31
$EG^{1O}/Pt_8Ru_1/Pt_9$	3,16	3,96	2,17	3,38	2,81	3,70	2,13	3,10
$EG^{2O}/Pt_9/Pt_8Ru_1$	3,28	3,29	2,38	2,39	3,10	3,13	2,35	2,38
$EG^{1O}/Pt_9/Pt_8Ru_1$	3,23	3,99	2,29	3,39	2,91	3,78	2,35	3,19
$EG^{2O}/Pt_8Rh_1/Pt_9$	3,22	3,25	2,21	2,36	3,04	3,06	2,20	2,33
$EG^{1O}/Pt_8Rh_1/Pt_9$	3,15	3,96	2,18	3,38	2,84	3,72	2,21	3,13
$EG^{2O}/Pt_9/Pt_8Rh_1$	3,28	3,27	2,35	2,35	3,13	3,10	2,36	2,35
$EG^{1O}/Pt_9/Pt_8Rh_1$	3,22	3,98	2,27	3,39	2,91	3,78	2,35	3,18
$EG^{2O}/Pt_8Pd_1/Pt_9$	3,22	3,28	2,31	2,34	3,10	3,11	2,37	2,34
$EG^{1O}/Pt_8Pd_1/Pt_9$	3,17	3,98	2,28	3,41	2,92	3,77	2,41	3,18
$EG^{2O}/Pt_9/Pt_8Pd_1$	3,28	3,27	2,35	2,36	3,11	3,08	2,36	2,35
$EG^{1O}/Pt_9/Pt_8Pd_1$	3,21	3,98	2,27	3,40	2,91	3,77	2,35	3,17

Tabela 15: Os ângulos $\alpha_{CC\perp}$ junto com as variações nos ângulos de ligação OCC e HOC e diedrais OCCO e HOCC, em °, do etilenoglicol sobre os substratos dopados e não dopados.

Sistema/Pt(100)	$\alpha_{CC\perp}$ (°)	$\Delta_{O_1C_1C_2}$	$\Delta_{O_2C_2C_1}$	$\Delta_{H_1O_1C_1}$	$\Delta_{H_2O_2C_2}$ (%)	$\Delta_{O_1C_1C_2O_2}$	$\Delta_{H_1O_1C_1C_2}$	$\Delta_{H_2O_2C_2C_1}$
EG^{2O}	88,8	−0,2	−0,3	0,7	0,6	51,5	2,5	2,4
EG^{1O}	55,6	−3,0	−0,9	−2,9	1,8	−35,0	−49,1	−2,2
$EG^{2O}/Pt_8Fe_1/Pt_9$	88,0	0,4	0,3	0,8	0,6	43,6	0,6	−1,5
$EG^{1O}/Pt_8Fe_1/Pt_9$	54,8	−2,9	−0,9	−2,8	1,7	−36,7	−51,4	−2,0
$EG^{2O}/Pt_9/Pt_8Fe_1$	89,0	0,0	−0,3	0,5	0,8	50,0	2,2	2,2
$EG^{1O}/Pt_9/Pt_8Fe_1$	55,5	−2,8	−0,9	−2,8	1,7	−34,8	−50,0	−2,4
$EG^{2O}/Pt_8Co_1/Pt_9$	88,2	0,4	0,1	0,8	0,6	42,3	3,0	−0,9
$EG^{1O}/Pt_8Co_1/Pt_9$	52,7	−2,1	−0,7	−2,1	1,7	−34,1	−51,2	−4,5
$EG^{2O}/Pt_9/Pt_8Co_1$	89,0	0,1	−0,1	0,6	0,7	49,4	2,0	1,8
$EG^{1O}/Pt_9/Pt_8Co_1$	55,5	−2,9	−0,9	−2,8	1,8	−35,0	−50,4	−2,3
$EG^{2O}/Pt_8Ni_1/Pt_9$	85,5	0,5	0,4	0,5	0,5	40,3	6,1	−2,8
$EG^{1O}/Pt_8Ni_1/Pt_9$	51,7	−2,1	−0,6	−2,2	1,7	−35,1	−49,7	−3,8
$EG^{2O}/Pt_9/Pt_8Ni_1$	89,0	0,2	0,1	0,7	0,7	48,2	1,7	1,7
$EG^{1O}/Pt_9/Pt_8Ni_1$	55,4	−2,9	−0,9	−2,8	1,8	−35,5	−50,0	−2,4
$EG^{2O}/Pt_8Ru_1/Pt_9$	88,1	0,7	0,0	0,3	0,7	42,2	6,4	−1,8
$EG^{1O}/Pt_8Ru_1/Pt_9$	54,5	−3,2	−0,8	−3,1	2,0	−42,9	−59,7	−0,5
$EG^{2O}/Pt_9/Pt_8Ru_1$	88,7	0,1	−0,1	0,5	0,6	51,0	2,7	2,1
$EG^{1O}/Pt_9/Pt_8Ru_1$	55,3	−2,9	−0,8	−2,7	1,7	−35,9	−51,0	−3,4
$EG^{2O}/Pt_8Rh_1/Pt_9$	89,2	0,5	0,0	0,4	0,7	45,2	4,5	−0,3
$EG^{1O}/Pt_8Rh_1/Pt_9$	54,5	−3,0	−0,9	−3,0	1,9	−38,7	−53,7	−1,8
$EG^{2O}/Pt_9/Pt_8Rh_1$	88,9	−0,2	−0,3	0,8	0,7	50,2	3,0	2,9
$EG^{1O}/Pt_9/Pt_8Rh_1$	55,4	−2,8	−0,9	−2,8	1,7	−35,7	−50,2	−2,9
$EG^{2O}/Pt_8Pd_1/Pt_9$	89,4	−0,3	0,0	0,7	0,7	50,9	1,8	3,0
$EG^{1O}/Pt_8Pd_1/Pt_9$	55,8	−2,3	−0,9	−2,4	1,6	−31,0	−47,8	−4,1
$EG^{2O}/Pt_9/Pt_8Pd_1$	88,9	−0,1	−0,2	0,6	0,6	51,1	2,4	2,3
$EG^{1O}/Pt_9/Pt_8Pd_1$	55,5	−2,9	−0,9	−2,9	1,8	−35,0	−49,4	−2,3