

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA APLICADA**

ENGELBERT DE SOUZA FOLKUEINIG

**INVESTIGAÇÃO TEÓRICA DA QUIMISSORÇÃO DO ÂNION
METANOSSULFONATO EM ELETRODOS DE PLATINA (111) E (100) VIA
MÉTODO SEMI-EMPÍRICO**

PONTA GROSSA

2010

ENGELBERT DE SOUZA FOLKUENIG

INVESTIGAÇÃO TEÓRICA DA QUIMISSORÇÃO DO ÂNION
METANOSSULFONATO EM ELETRODOS DE PLATINA (111) E (100) VIA MÉTODO
SEMI-EMPÍRICO

Dissertação apresentada para a obtenção do título de Mestre em Química Aplicada no programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Camilo Jr.
Coorientador: Prof. Dr. Jarem Raul Garcia

PONTA GROSSA

2010

Ficha Catalográfica Elaborada pelo Setor de Processos Técnicos BICEN/UEPG

F666i Folkuenig, Engelbert de Souza
Investigação teórica da quimissorção do ânion
metanossulfonato em eletrodos de platina (111) e (100) via
método semi-empírico. / Engelbert de Souza Folkuenig. Ponta
Grossa, 2010.
177f.
Dissertação (Mestrado em Química Aplicada) – Universidade
Estadual de Ponta Grossa .
Orientador: Prof. Dr. Alexandre Camilo Jr.
Coorientador : Prof. Dr. Jarem Raul Garcia

1. Interface eletroquímica. 2. Modelagem computacional.
3. PM6. 4. Espectroscopia de infravermelho. 5. Efeito Stark.
6. Interação dipolo-dipolo. 7. Dupla camada elétrica.
I. Camilo Jr., Alexandre. II. Garcia, Jarem Raul. III. T

CDD: 547

TERMO DE APROVAÇÃO

ENGELBERT DE SOUZA FOLKUENIG

"INVESTIGAÇÃO TEÓRICA DA QUIMISSORÇÃO DO ÂNION
METANOSSULFONATO EM ELETRODOS DE PLATINA (111) e (100) VIA
MÉTODO SEMI-EMPÍRICO."

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no
Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual de
Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.

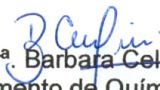
Orientador:



Prof. Dr. Alexandre Camilo Junior
Departamento de Física/UEPG/PR



Prof. Dr. Eduardo Lemos de Sá
Departamento de Química/UFPR/PR



Prof.^a Dr.^a Barbara Colânia Fiorin
Departamento de Química/UEPG/PR

Ponta Grossa, 10 de maio de 2010.

O presente trabalho é dedicado a todos aqueles que buscam, na Ciência, uma forma de ver, pensar e *representar* aquilo a que chamamos *mundo*.

AGRADECIMENTOS

- Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Alexandre Camilo Jr., pelos conhecimentos compartilhados, pela atenção e presença constantes durante toda a duração desse trabalho e, principalmente, por ter acreditado, o tempo todo, que tudo isso era possível.
- Ao Prof. Dr. Jarem Raul Garcia pelo seu acompanhamento e interesse nos diversos momentos do desenvolvimento dessa pesquisa, pelas dúvidas esclarecidas e pelas importantes informações fornecidas.
- Ao Prof. Dr. André Maurício Brinatti pelas observações, sugestões e críticas que em muito auxiliaram no aperfeiçoamento deste trabalho.
- Aos meus colegas, Maurício e Diogo, por todos os esclarecimentos referentes aos aspectos matemáticos da teoria quântica.
- E novamente ao Maurício, pela boa música compartilhada (uma boa trilha sonora pode contribuir muito para a redação de uma dissertação).
- Ao Ciro, pela manutenção do laboratório de computação e pela resolução dos problemas relacionados aos equipamentos, sem os quais o presente trabalho dificilmente seria concretizado.
- À Ivani, Eunice, Ângela, Lourdes, Alzira, Vitalina, Maluí e aos demais funcionários da Biblioteca, não só pelos indispensáveis serviços prestados, mas, principalmente, pelo apoio e carinho demonstrados em todos os momentos.
- À minha colega Prof.^a Simone, pelas dicas sobre o novo acordo ortográfico durante a redação dos textos.
- Ao Instituto Nacional de Tecnologia (INT), pelo material bibliográfico gentilmente cedido.
- À Coordenação do programa de pós-graduação em Química Aplicada da UEPG.
- Aos meus amigos Reinaldo, Jéssica, Toco, Helen e Fabian pelos momentos de descontração (e também de reflexão). Esses momentos foram muito importantes durante todo este período.
- Aos meus pais, por todo o apoio e compreensão.

O universo material é, de modo geral, um conceito da imaginação que se apóia em uma ligeira base de apresentação sensorial direta, mas não deixa de ser um fato, pois é um fato que realmente imaginamos.

Alfred North Whitehead

RESUMO

Vários processos eletroquímicos, como por exemplo a eletrocatalise de substratos orgânicos, fazem uso de mediadores. Um dos mediadores mais utilizados é o ânion metanossulfonato, CH_3SO_3^- , que apresenta várias vantagens para tal uso, sendo a estabilidade química considerada uma delas. No entanto, estudos experimentais apontam para a possibilidade desse ânion sofrer processos de adsorção e decomposição em eletrodos de platina. Para se obter uma compreensão em nível molecular desses processos, simulações computacionais foram efetuadas com auxílio do método semi-empírico PM6. A aproximação de cluster foi utilizada na modelagem de superfícies de platina com orientações cristalográficas (111) e (100). As simetrias de adsorção mais estáveis calculadas para o ânion nessas superfícies correspondem aos dados experimentais: simetria C_{3v} em superfície (111) e C_1 em superfície (100). Para simular o potencial aplicado ao eletrodo, campos elétricos externos de sinal positivo e perpendiculares à superfície dos clusters foram aplicados. Alterações nos comprimentos e ângulos de ligações do ânion adsorvido, bem como em seus valores de momento dipolar foram observados. Os espectros de infravermelho dos sistemas ânion-clusters foram calculados e os valores para a taxa de variação Stark (Δ_{stark}) do modo $\delta_s \text{CH}_3$ foram comparados com o valor experimental. Tanto para o ânion livre quanto para os sistemas onde o ânion se encontra adsorvido, verificou-se que os valores de Δ_{stark} assumiam valores negativos (indicando que a frequência vibracional do modo $\delta_s \text{CH}_3$ diminuía com o aumento da intensidade do campo externo), ao contrário do valor experimental, positivo (frequência do modo $\delta_s \text{CH}_3$ aumenta com o aumento do potencial). Apenas com a adição de moléculas de água aos sistemas estudados, de modo a simular o solvente aquoso, é que os valores de Δ_{stark} passaram a assumir um valor positivo. Essa comparação revelou a importância da presença de moléculas de água na simulação de um sistema eletroquímico e motivou uma análise pormenorizada dos orbitais de fronteira envolvidos nesse processo. Verificou-se que a interação dipolo-dipolo entre as moléculas de água e o ânion adsorvido é o responsável pelo efeito Stark, enquanto as interações eletrostáticas entre várias moléculas do ânion adsorvidas afetam a intensidade da banda de absorção do modo $\delta_s \text{CH}_3$ nos espectros calculados. Nas superfícies (100), a ação conjunta do campo externo e das moléculas de água, levam a molécula do ânion a adotar geometrias de adsorção mais inclinadas em relação aos sistemas sem as moléculas de água, indicando que este pode ser um fator importante para explicar a maior reatividade do ânion sobre esse tipo de superfície.

Palavras-chave: Interface eletroquímica. Modelagem computacional. PM6. Espectroscopia de infravermelho. Efeito Stark. Interação dipolo-dipolo. Dupla camada elétrica.

ABSTRACT

Several electrochemical processes, such as electrocatalysis of organic substrates, make use of mediators. One of the mediators is the most commonly used anion methanesulfonate, CH_3SO_3^- , which has several advantages for such use, and chemical stability considered one of them. However, experimental studies indicate the possibility of this compound suffer the adsorption and decomposition on platinum electrodes. To get an understanding at the molecular level these processes, computer simulations were performed with the aid of the semi-empirical PM6. The cluster approach was used in the modeling of platinum surfaces with crystallographic orientations (111) and (100). The symmetries of most stable adsorption calculated for the anion in these areas correspond to the experimental data: C_{3v} symmetry in (111) surface and C_1 in (100) surface. To simulate the potential applied to the electrode, external electric fields with a positive sign and perpendicular to the surface of the clusters were applied. Changes in the lengths and angles of bonds adsorbed anion, as well as its values of dipole moment were observed. The infrared spectra of the systems anion-clusters were calculated and the values for the Stark tuning rate (Δ_{stark}) of mode $\delta_s \text{CH}_3$ were compared with the experimental value. Both for the free anion and for systems where the anion is adsorbed, it was found that the values of Δ_{stark} assumed negative values (indicating that the frequency of the vibrational mode $\delta_s \text{CH}_3$ diminished with increasing external electric field), opposite to the experimental positive value (frequency mode $\delta_s \text{CH}_3$ increases with the increase in potential). Only with the addition of water molecules in the systems studied, in order to simulate the aqueous solvent is that the values of Δ_{stark} started to assume a positive value. The comparison showed the importance of the presence of water molecules in the simulation of an electrochemical system and prompted a detailed analysis of the frontier orbitals involved in this process. It was found that the dipole-dipole coupling between water molecules and the adsorbed anion is responsible for the Stark effect, while the electrostatic interactions between various molecules adsorbed anion affect the intensity of the absorption band mode $\delta_s \text{CH}_3$ in the spectra calculated. In (100) surfaces, the joint action of external field and water molecules, lead the anion molecule to adopt the adsorption geometries more inclined to systems without water molecules, indicating that this may be an important factor in explaining the greater reactivity of the anion on the surface.

Keywords: Electrochemical interfaces. Computational modeling. PM6. Infrared spectroscopy. Stark effect. Dipole-dipole coupling. Electric double layer.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 -	Etapas de dissociação de molécula de H_2 em superfícies de platina	30
Figura 2.2 -	Quimissorção de molécula de etileno em superfície de platina	31
Figura 2.3 -	(a) Interação repulsiva entre uma superfície com orbitais d_z^2 altamente preenchidos e a ligação π duplamente ocupada do etileno; (b) Re-hibridização dos átomos de carbono	31
Figura 2.4 -	(a) estrutura em ponte para o CO adsorvido em superfície metálica; (b) estrutura linear; (c) representação para o processo de doação/retrodoação para o CO	32
Figura 2.5 -	Ilustração esquemática do processo de interação HOMO-LUMO de uma molécula adsorvida em uma superfície metálica	33
Figura 2.6 -	Representação esquemática da dupla camada elétrica segundo a síntese de Stern dos modelos de Helmholtz e Gouy-Chapman	35
Figura 2.7 -	Representações do ânion metanossulfonato: (a) varetas; (b) espaço preenchido; (c) varetas e esferas	38
Figura 2.8 -	Fluxograma de otimização em um cálculo <i>ab initio</i>	43
Figura 2.9 -	Fluxograma de otimização em um cálculo semi-empírico	49
Figura 2.10 -	Valores PM6 versus valores de referência de frequências vibracionais para espécies em fase gasosa	51
Figura 2.11 -	Exemplos de técnicas utilizadas na modelagem da quimissorção em superfícies metálicas ..	54
Figura 2.12 -	Etapas da dissociação de SO_3 e difusão de O adsorvidos em eletrodo de Pt (111)	56
Figura 2.13 -	Identificação das frequências vibracionais experimentais por meio do espectro de IV calculado via DFT (gráfico de barras) para o anidrido maleico adsorvido em superfície de Pd(111)	57
Figura 2.14 -	Estrutura ordenada de moléculas de água (" <i>ice-like</i> ") adsorvidas em superfície metálica	59
Figura 2.15 -	Oxidação de $CO_{(ads)}$ por produtos da dissociação da água sobre a superfície de $Pt_2Mo(111)$..	60
Figura 2.16 -	Níveis iniciais de energia de um oscilador harmônico	62

Figura 2.17 - Bandas de absorção no infravermelho representadas como: (a) transmitância vs. frequência (em n° de onda); (b) absorbância vs. frequência (em n° de onda)	63
Figura 2.18 - Modos de deformações para uma molécula de H ₂ O	64
Figura 2.19 - Alguns modos vibracionais possíveis para o grupo CH ₂	65
Figura 2.20 - Modos de vibração para o grupo CH ₃	65
Figura 2.21 - Espectro de absorção-reflexão no infravermelho de uma superfície de Pt (111) saturada de etilidino	67
Figura 2.22 - Onda de radiação eletromagnética plano polarizada, que consiste em um campo elétrico E_0 e um campo magnético B_0 perpendiculares à direção de propagação (eixo x) e perpendiculares entre si	68
Figura 2.23 - Planos de incidência para a luz s-polarizada e p-polarizada.	69
Figura 2.24 - Espectro de infravermelho para o ácido metanossulfônico líquido em pastilha de cloreto de prata	77
Figura 2.25 - Espectro de FTIR obtido com luz s-polarizada e luz p-polarizada do sistema ânion-eletrodo de platina policristalina em 0,6 V (vs. Pd/H ₂)	79
Figura 2.26 - (a) espectro de FTIR do sistema ânion-eletrodo de platina (111) obtido com luz s-polarizada e luz p-polarizada em um potencial de 0,7 V (vs. Pd/H ₂); (b) modelo de adsorção do ânion metanossulfonato sobre a superfície do eletrodo com face (111)	80
Figura 2.27 - (a) espectro FTIR para o sistema ânion-eletrodo de platina (111) em diferentes potenciais (vs. Pd/H ₂) (GARCIA, 1997); (b) variação da frequência de absorção da deformação angular simétrica (δ_s) do grupo CH ₃ em função do potencial para o ânion metanossulfonato adsorvido em eletrodo de Pt (111)	81
Figura 2.28 - (a) espectro de FTIR do sistema ânion-eletrodo de platina (100) com luz p-polarizada em diferentes potenciais (vs. Pd/H ₂); (b) modelo de adsorção do íon metanossulfonato sobre a superfície do eletrodo com face (100)	82
Figura 2.29 - (a) representação de um agregado de átomos metálicos, com cela unitária cúbica de face centrada em destaque; (b) cela cúbica de face centrada em detalhe	84
Figura 2.30 - Cela unitária com as direções cristalográficas mais comuns	85
Figura 2.31 - Representação dos planos cristalinos (111) e (100) e modelos de esferas desses planos em um cristal do sistema cúbico de face centrada	85

Figura 5.1 -	Representação de esferas e varetas do cluster Pt ₁₃ (111)	91
Figura 5.2 -	Representação de esferas e varetas do cluster Pt ₁₀ (111) (3,7)	92
Figura 5.3 -	Configuração energética dos orbitais de fronteira do cluster Pt ₁₀ (3,7)	93
Figura 5.4 -	Configuração energética dos orbitais de fronteira ocupados do cluster Pt ₁₃	93
Figura 5.5 -	Representação de esferas e varetas do cluster Pt ₁₆ (100)	94
Figura 5.6 -	Representação de esferas e varetas do cluster Pt ₁₃ (100) (4,9)	95
Figura 5.7 -	Configuração energética dos orbitais de fronteira do cluster Pt ₁₃ (4,9)	96
Figura 5.8 -	Configuração energética dos orbitais de fronteira do cluster Pt ₁₆	96
Figura 5.9 -	Ânion metanossulfonato otimizado pelo método PM6 em vácuo e na ausência de campo elétrico	97
Figura 5.10 -	Projeções de Newman para o ânion metanossulfonato	99
Figura 5.11 -	Valores PM6 e DFT de frequências vibracionais versus valores experimentais para o ânion metanossulfonato	101
Figura 5.12 -	Espectros teóricos de infravermelho para o ânion metanossulfonato	102
Figura 5.13 -	(a) variação da frequência vibracional da deformação angular simétrica do grupo CH ₃ (δ_s CH ₃) em função da intensidade do campo elétrico externo; (b) variação do momento dipolar do ânion metanossulfonato em relação ao campo externo	107
Figura 5.14 -	Orbitais moleculares de fronteira para o ânion metanossulfonato na ausência de um campo elétrico externo	108
Figura 5.15 -	Variação da frequência vibracional (em n° de onda) da deformação angular simétrica do grupo metila (δ_s CH ₃) em função do campo aplicado	110
Figura 5.16 -	Modelo para a adsorção do ânion metanossulfonato em superfície de platina (111)	112
Figura 5.17 -	Análise gráfica da variação dos comprimentos de ligações do ânion metanossulfonato adsorvido no cluster Pt ₁₀ (111), em função do campo elétrico aplicado	113
Figura 5.18 -	Análise gráfica exploratória para algumas propriedades elétricas para o sistema ânion-Pt ₁₀ (111)	115

Figura 5.19 - Cargas parciais (δ) e vetor momento dipolar , $\vec{\mu}_{\text{ânion}}$, para o ânion metanossulfonato adsorvido em superfície de platina (111)	116
Figura 5.20 - Variação do δ_s do grupo metila em relação ao campo externo	117
Figura 5.21 - Análise gráfica da variação dos comprimentos de ligações do ânion metanossulfonato adsorvido, em valores de campo elétrico próximos ao experimental: (a) ligações C-H; (b) ligação C-S	118
Figura 5.22 - Análise gráfica da variação dos comprimentos de ligações do ânion metanossulfonato adsorvido, em valores de campo elétrico próximos ao experimental: (a) ligações S-O; (b): ligações O-Pt	119
Figura 5.23 - Variação da frequência vibracional do modo δ_s do grupo metila em valores de campo elétrico próximos ao experimental	120
Figura 5.24 - Sistema ânion-Pt ₁₀ (111) com três moléculas de água	121
Figura 5.25 - Sistema ânion-Pt ₁₀ (111) com três moléculas de água em campos relativamente mais intensos	122
Figura 5.26 - Análise gráfica da variação dos comprimentos de ligações do ânion metanossulfonato adsorvido, na presença de moléculas de água e em valores de campo elétrico próximos ao experimental	124
Figura 5.27 - Variação da distância média das moléculas de água ao átomo de enxofre em função do campo elétrico aplicado	125
Figura 5.28 - Variação do momento dipolar em função do campo elétrico aplicado	126
Figura 5.29 - Distribuição de cargas no ânion metanossulfonato adsorvido em diversos valores de campo externo e na presença de três moléculas de água	127
Figura 5.30 - Variação da frequência vibracional da deformação angular simétrica do grupo metila (δ_s CH ₃) em função do campo aplicado	128
Figura 5.31 - Variação da deformação angular simétrica (δ_s) da água em função do campo aplicado	129
Figura 5.32 - Variação das frequências vibracionais das três moléculas de água em função do campo elétrico aplicado	130
Figura 5.33 - Sistema ânion-Pt ₁₀ (111) na presença de seis moléculas de água	131
Figura 5.34 - Variação do momento dipolar em função do campo aplicado	133

Figura 5.35 - Variação da frequência vibracional (em n° de onda) da deformação angular simétrica do grupo metila ($\delta_s \text{CH}_3$) em função do campo elétrico aplicado	134
Figura 5.36 - Análise gráfica comparativa do comportamento do modo $\delta_s \text{CH}_3$ (em n° de onda) diante o campo externo e na presença e ausência de moléculas de água	135
Figura 5.37 - Interação HOMO-LUMO entre as moléculas de água e o ânion metanossulfonato adsorvido	137
Figura 5.38 - Comparativo do comportamento da frequência vibracional da deformação angular simétrica ($\delta_s \text{CH}_3$) do grupo metila em função do campo externo	138
Figura 5.39 - Sistemas ânion- Pt_{13} (111): (a) com uma única molécula do ânion metanossulfonato adsorvida; (b) com duas moléculas de ânion adsorvidas; (c) com três moléculas de ânion adsorvidas	142
Figura 5.40 - Variação da frequência vibracional (em cm^{-1}) da deformação angular simétrica do grupo metila ($\delta_s \text{CH}_3$) em função do campo aplicado	143
Figura 5.41 - Sistema ânion- Pt_{13} com duas moléculas adsorvidas e submetido a um campo externo de $0,100 \text{ V/\AA}$	144
Figura 5.42 - Espectros vibracionais calculados pelo método PM6 para os sistemas ânion- Pt_{13} para uma, duas e três moléculas adsorvidas e na ausência de campo elétrico externo	145
Figura 5.43 - Variação da frequência vibracional da deformação angular assimétrica do grupo metila ($\delta_{as} \text{CH}_3$) em função do campo aplicado	145
Figura 5.44 - Sistemas ânion- Pt_{16} (100)	147
Figura 5.45 - Sistema ânion- Pt_{16} (100) com simetria de adsorção do tipo C_{3v} "em ponte", com um dos oxigênios coordenados a dois átomos de platina	148
Figura 5.46 - Sistema ânion- Pt_{13} (4,9)	149
Figura 5.47 - Análise gráfica da variação dos comprimentos de ligações do ânion metanossulfonato adsorvido no cluster Pt_{13} (100), em função do campo elétrico aplicado	150
Figura 5.48 - Análise gráfica exploratória para algumas propriedades elétricas para o sistema ânion- Pt_{13} (100)	152
Figura 5.49 - Variação do modo δ_s do grupo metila em relação ao campo externo para o sistema ânion- Pt_{13} (100)	153

Figura 5.50 -	Análise gráfica da variação dos comprimentos de ligações do ânion metanossulfonato no sistema ânion-Pt ₁₃ (100), em valores de campo elétrico próximos ao experimental	155
Figura 5.51 -	(a) Variação do momento dipolar (em debye) do ânion metanossulfonato adsorvido no cluster Pt ₁₃ (100) na faixa de campo próxima ao experimental; (b) variação do momento dipolar (em debye) do grupo metila na faixa de campo próxima ao experimental	156
Figura 5.52 -	Variação do modo δ_s do grupo metila em relação ao campo externo para o sistema ânion-Pt ₁₃ (100)	157
Figura 5.53 -	Sistema ânion-Pt ₁₃ (100) na presença de três moléculas de água e submetido a um campo elétrico externo de 0,075 V/Å, visto em três posições diferentes	158
Figura 5.54 -	Sistema ânion-Pt ₁₃ (100) na presença de três moléculas de água: (a) sob um campo externo igual a 0,300 V/Å; (b) sob um campo externo de 0,500 V/Å	159
Figura 5.55 -	Análise gráfica da variação dos comprimentos de ligações do ânion metanossulfonato no sistema ânion-Pt ₁₃ (100) na presença de três moléculas de água, em valores de campo elétrico próximos ao experimental	160
Figura 5.56 -	(a) Variação do ângulo θ em função do campo aplicado; (b) variação da distância média das moléculas de água em relação ao átomo de enxofre do ânion metanossulfonato adsorvido para a série de campos aplicados	161
Figura 5.57 -	(a) Variação do momento dipolar (em debye) do ânion metanossulfonato adsorvido no cluster Pt ₁₃ (100) na faixa de campo próxima ao experimental e na presença de moléculas de água; (b) variação do momento dipolar (em debye) do grupo metila na faixa de campo próxima ao experimental e na presença de moléculas de água	164
Figura 5.58 -	Variação do modo δ_s do grupo metila em relação ao campo externo para o sistema ânion-Pt ₁₃ (100) na presença de três moléculas de água	165

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 -	Entalpias de quimissorção $\Delta_{\text{ads}}H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	30
Tabela 2.2 -	Conjuntos de funções de base mais comuns e elementos aos quais se aplicam	45
Tabela 2.3 -	Comparativo de erros médios de alguns métodos semi-empíricos	51
Tabela 2.4 -	Frequências vibracionais do ácido metanossulfônico e para o ânion em dois ambientes distintos: no estado sólido como sal de sódio e potássio ("livre") e adsorvido em alumina, Al ₂ O ₃	78
Tabela 2.5 -	Propriedades físico-químicas da platina	83
Tabela 4.1 -	Valores de potenciais (V) aplicados aos eletrodos de platina no sistema real e os valores correspondentes calculados de campo elétrico (V/Å)	89
Tabela 5.1 -	Características e propriedades dos clusters (111) utilizados	92
Tabela 5.2 -	Características e propriedades dos clusters (100) utilizados	95
Tabela 5.3 -	Comprimentos de ligações, em ângströms (Å), para o ânion metanossulfonato otimizado pelo método PM6 e submetido a diversos valores de campo elétrico no vácuo	98
Tabela 5.4 -	Ângulos de ligações, em graus, para o ânion metanossulfonato otimizado pelo método PM6 e submetido a diversos valores de campo elétrico no vácuo	98
Tabela 5.5 -	Frequências vibracionais para o ânion metanossulfonato	100
Tabela 5.6 -	Valores de frequências vibracionais (em cm ⁻¹) para o ânion metanossulfonato submetido a diversos valores de campo elétrico no vácuo	103
Tabela 5.7 -	Valores de δ_s CH ₃ e de momento dipolar em diversos campos elétricos	106
Tabela 5.8 -	Momento dipolar (μ), taxa de variação Stark (Δ_{stark}), polarizabilidade (α) e polarizabilidade volumar (α') para o ânion metanossulfonato	107
Tabela 5.9 -	Valores de entalpia de formação para o ânion metanossulfonato em diferentes valores de campo elétrico externo	108
Tabela 5.10 -	Comprimentos de ligações, em ângströms (Å), para o ânion metanossulfonato submetido a diversos valores de campo elétrico e levando-se em conta a permissividade relativa da água	109

Tabela 5.11 - Ângulos de ligações, em graus, para o ânion metanossulfonato submetido a diversos valores de campo elétrico e levando-se em conta a permissividade relativa da água	109
Tabela 5.12 - Valores de δ_s CH ₃ e de momento dipolar em diversos campos elétricos	110
Tabela 5.13 - Comprimentos de ligações, em ångströms (Å), para o ânion metanossulfonato adsorvido em Pt ₁₀ (111) e submetido a diversos valores de campo elétrico	112
Tabela 5.14 - Ângulos de ligações, em graus, para o ânion metanossulfonato adsorvido em Pt ₁₀ (111) e submetido a diversos valores de campo elétrico	113
Tabela 5.15 - Valores para a carga (múltiplo de e) e para o momento dipolar do ânion ($\mu_{\text{ânion}}$) e do grupo metila (μ_{metila}) em diferentes valores de campo elétrico	114
Tabela 5.16 - Frequências vibracionais calculadas para o ânion metanossulfonato adsorvido	117
Tabela 5.17 - Valores de frequência vibracional da δ_s CH ₃ sob campos elétricos de intensidades variadas .	117
Tabela 5.18 - Comprimentos de ligações, em ångströms (Å), para o ânion metanossulfonato adsorvido em Pt ₁₀ (111) e submetido a valores de campo elétrico próximos ao experimental	118
Tabela 5.19 - Ângulos de ligações, em graus, para o ânion metanossulfonato adsorvido em Pt ₁₀ (111) e submetido a valores de campo elétrico próximos ao experimental	118
Tabela 5.20 - Valores de frequência vibracional para o modo δ_s do grupo metila em diversos valores de campo elétrico	119
Tabela 5.21 - Comprimentos de ligações, em ångströms (Å), para o ânion metanossulfonato adsorvido em Pt ₁₀ (111) na presença de três moléculas de água e submetido a diversos valores de campo elétrico	123
Tabela 5.22 - Ângulos de ligações, em graus, para o ânion metanossulfonato adsorvido em Pt ₁₀ (111) na presença de três moléculas de água e submetido a diversos valores de campo elétrico	123
Tabela 5.23 - Distâncias das moléculas de água, em ångströms (Å), em relação ao átomo de enxofre do ânion metanossulfonato adsorvido	125
Tabela 5.24 - Momento dipolar (em debye - D) do ânion metanossulfonato adsorvido e do grupo metila em valores de campo elétrico próximos ao experimental	126
Tabela 5.25 - Frequências vibracionais da deformação angular simétrica do grupo metila em vários valores de campo aplicado	127
Tabela 5.26 - Frequências vibracionais (em cm ⁻¹) para cada molécula de água em valores de campo elétrico próximos ao experimental	129

Tabela 5.27 - Comprimentos de ligações, em ångströms (Å), para o ânion metanossulfonato adsorvido em Pt ₁₀ (111) na presença de seis moléculas de água e submetido a diversos valores de campo elétrico	132
Tabela 5.28 - Ângulos de ligações, em graus, para o ânion metanossulfonato adsorvido em Pt ₁₀ (111) na presença de seis moléculas de água e submetido a diversos valores de campo elétrico	132
Tabela 5.29 - Momento dipolar (em debye) do ânion metanossulfonato e do grupo metila em diversos valores de campo elétrico	133
Tabela 5.30 - Frequências vibracionais da deformação angular simétrica do grupo metila em valores de campo próximos ao experimental	133
Tabela 5.31 - Taxa de variação Stark para os sistemas ânion-Pt ₁₀ (111) estudados e valor experimental	139
Tabela 5.32 - Comparativo das frequências vibracionais (em cm ⁻¹) da água na ausência de campo externo	139
Tabela 5.33 - Comparativo dos dados geométricos para os sistemas ânion-Pt ₁₀ (111) em diferentes métodos de cálculo	140
Tabela 5.34 - Frequências vibracionais para o modo δ _s CH ₃ (em cm ⁻¹) para uma, duas e três moléculas de metanossulfonato adsorvidas em um mesmo cluster	143
Tabela 5.35 - Frequências vibracionais para o modo δ _{as} CH ₃ (em cm ⁻¹) para uma, duas e três moléculas de metanossulfonato adsorvidas em um mesmo cluster	146
Tabela 5.36 - Entalpias de adsorção para os sistemas ânion-Pt ₁₆ (100)	148
Tabela 5.37 - Comprimentos de ligações, em ångströms (Å), para o ânion metanossulfonato adsorvido em Pt ₁₃ (100) e submetido a diversos valores de campo elétrico	149
Tabela 5.38 - Ângulos de ligações, em graus, para o ânion metanossulfonato adsorvido em Pt ₁₃ (100) e submetido a diversos valores de campo elétrico	150
Tabela 5.39 - Valores para a carga (múltiplo de <i>e</i>) e para o momento dipolar do ânion (μ _{ânion}) e do grupo metila (μ _{metila}) em diferentes valores de campo elétrico	151
Tabela 5.40 - Frequências vibracionais calculadas para o ânion metanossulfonato adsorvido	153
Tabela 5.41 - Valores de frequência vibracional da δ _s CH ₃ sob campos elétricos de intensidades variadas para o sistema ânion-Pt ₁₃ (100)	153
Tabela 5.42 - Comprimentos de ligações, em ångströms (Å), para o ânion metanossulfonato adsorvido em Pt ₁₃ (100) e submetido a valores de campo elétrico próximos ao experimental	154

Tabela 5.43 - Ângulos de ligações, em graus, para o ânion metanossulfonato adsorvido em Pt ₁₃ (100) e submetido a valores de campo elétrico próximos ao experimental	154
Tabela 5.44 - Valores para a carga (múltiplo de e) e para o momento dipolar do ânion ($\mu_{\text{ânion}}$) e do grupo metila (μ_{metila}) em valores de campo elétrico próximos ao experimental	156
Tabela 5.45 - Valores de frequência vibracional da δ_s CH ₃ em valores de campos elétricos próximos aos valores experimentais para o sistema ânion-Pt ₁₃ (100)	157
Tabela 5.46 - Comprimentos de ligações, em ângströms (Å), para o ânion metanossulfonato adsorvido em Pt ₁₃ (100) na presença de três moléculas de água e submetido a uma série de campos elétricos externo	159
Tabela 5.47 - Ângulos de ligações, em graus, para o ânion metanossulfonato adsorvido em Pt ₁₃ (100) na presença de três moléculas de água e submetido a diversos valores de campo elétrico	160
Tabela 5.48 - Distâncias das moléculas de água em relação ao átomo de enxofre do ânion metanossulfonato adsorvido no cluster Pt ₁₃ (100) e submetido a vários valores de campo elétrico	162
Tabela 5.49 - Valores para a carga (múltiplo de e) e para o momento dipolar do ânion ($\mu_{\text{ânion}}$) e do grupo metila (μ_{metila}) na presença de moléculas de água e em valores de campo elétrico próximos ao experimental	163
Tabela 5.50 - Valores de frequência vibracional da δ_s CH ₃ em diversos valores de campos elétricos para o sistema ânion-Pt ₁₃ (100) na presença de moléculas de água	164

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

HOMO	<i>Highest occupied molecular orbital</i> (orbital molecular de maior energia ocupado)
LUMO	<i>Lowest unoccupied molecular orbital</i> (orbital molecular de menor energia vazio)
CLOA	Combinação linear de orbitais atômicos
SCF	<i>Self-Consistent field</i> (campo autoconsistente)
GTO	<i>Gaussian type orbital</i> (orbitais tipo gaussiana)
STO	<i>Slater type orbital</i> (orbitais tipo Slater)
DFT	<i>Density-functional theory</i> (teoria de funcional da densidade)
LSDA	<i>Local spin density approximation</i> (aproximação da densidade de spin local)
LYP	Funcional de energia de correlação de Lee-Yang-Parr
B3LYP	Funcional híbrido de Becke
GAMESS	<i>General atomic and molecular electronic structure system</i>
CNDO	<i>Complete neglect of differential overlap</i> (completo abandono da sobreposição diferencial)
INDO	<i>Intermediate neglect of differential overlap</i> (abandono intermediário da sobreposição diferencial)
NDDO	<i>Neglect of diatomic differential overlap</i> (abandono da sobreposição diferencial diatômica)
ZDO	<i>Zero differential overlap</i> (sobreposição diferencial nula)
MNDO	<i>Modified neglect of diatomic overlap</i> (abandono modificado da sobreposição diatômica)
AM1	<i>Austin model 1</i> (modelo Austin 1)
PM3	<i>Parametric method 3</i> (método paramétrico 3)
PM6	<i>Parametric method 6</i> (método paramétrico 6)
MOPAC	<i>Molecular orbital package</i>
CACHE	<i>Computer-Aided chemistry modeling software</i>
ZINDO	<i>Zerner's intermediate neglect of differential overlap</i>
RHE	<i>Reversible hydrogen electrode</i> (eletrodo reversível de hidrogênio)
IRRS	<i>Infrared reflection spectroscopy</i> (espectroscopia de reflexão de infravermelho)
RAIRS	<i>Reflection-absorption infrared spectroscopy</i> (espectroscopia de absorção-reflexão de infravermelho)
FTIR	<i>Fourier transformed infrared</i> (espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier)
MP2	teoria de Møller-Plesset de segunda ordem
IETS	<i>Inelastic-electron tunneling spectroscopy</i> (espectroscopia de tunelamento eletrônico inelástico)
IV	Infravermelho

LISTA DE SÍMBOLOS

U_{ss} integral de um elétron e um centro para o orbital atômico s

U_{pp} integral de um elétron e um centro para o orbital atômico p

U_{dd} integral de um elétron e um centro para o orbital atômico d

ζ_{sn} expoente de Slater para o orbital atômico interno s

ζ_{pn} expoente de Slater para o orbital atômico interno p

ζ_{dn} expoente de Slater para o orbital atômico interno d

β_s termo da integral de ressonância de um elétron e dois centros para o orbital atômico s

β_p termo da integral de ressonância de um elétron e dois centros para o orbital atômico p

β_d termo da integral de ressonância de um elétron e dois centros para o orbital atômico d

ζ_s expoente de Slater para o orbital atômico s

ζ_p expoente de Slater para o orbital atômico p

ζ_d expoente de Slater para o orbital atômico d

$\Delta_f H$ entalpia de formação

v deformação axial

δ deformação angular

δ_s deformação angular simétrica

v_s deformação axial simétrica

v_{as} deformação axial assimétrica

ω deformação angular simétrica fora do plano (*balanço*)

τ deformação angular assimétrica fora do plano (*meneio*)

ρ deformação angular angular assimétrica no plano (*torcedura*)

$\delta_s CH_3$ deformação angular simétrica do grupo metila

$\delta_{as} CH_3$ deformação angular assimétrica do grupo metila

Δ_{stark} taxa de variação Stark

$V/\text{\AA}$ volts por ângströms

C_1 notação para uma simetria molecular de grau um

C_{3v} notação para uma simetria molecular de grau três

$\vec{E}$ vetor campo elétrico

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	24
2	FUNDAMENTAÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	28
2.1	OS FENÔMENOS DE INTERFACE	28
2.1.1	Adsorção química	29
2.1.2	Doação e retrodoação eletrônica	33
2.1.3	A interface eletrodo-solução	34
2.2	O CONCEITO DE MODELAGEM	36
2.3	MÉTODOS QUÍMICO-QUÂNTICOS DE MODELAGEM	39
2.3.1	Métodos <i>ab initio</i>	42
2.3.1.1	Conjunto de funções de base	44
2.3.1.2	Método DFT	45
2.3.2	Métodos semi-empíricos	47
2.3.2.1	Método PM6	50
2.4	MODELAGEM MOLECULAR DE SISTEMAS CATALÍTICOS E ELETROCATALÍTICOS	52
2.4.1	Simulações de campo elétrico em sistemas catalíticos (eletrocatalise)	56
2.4.2	Interação das moléculas de H ₂ O com superfícies metálicas e espécies adsorvidas	58
2.5	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO	61
2.5.1	Tipos de vibrações moleculares	63
2.5.2	Tipos de vibrações para o grupo metila	66
2.5.3	Aplicação da espectroscopia de infravermelho no estudo de espécies adsorvidas	66
2.5.3.1	A radiação plano-polarizada	67
2.6	O EFEITO STARK VIBRACIONAL	70
2.6.1	O efeito Stark vibracional em espécies adsorvidas	72
2.6.2	O efeito Stark em ambientes eletroquímicos	74

2.7	O ÁCIDO METANOSSULFÔNICO E O ÂNION METANOSSULFONATO: ESTUDOS ESPECTROSCÓPICOS	76
2.7.1	Espectro de IV <i>in situ</i> para o sistema ânion-eletrodo policristalino	79
2.7.2	Espectro de IV <i>in situ</i> para o sistema ânion-eletrodo com face (111)	80
2.7.3	Espectro de IV <i>in situ</i> para o sistema ânion-eletrodo com face (100)	81
2.8	SUPERFÍCIES DE PLATINA: CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS E CRISTALOGRAFICAS	82
2.8.1	Planos cristalográficos	83
2.8.2	Eletrodos monocristalinos de platina	85
3	OBJETIVOS	87
3.1	GERAIS	87
3.2	ESPECÍFICOS	87
4	METODOLOGIA	88
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	91
5.1	CLUSTERS UTILIZADOS	91
5.1.1	Clusters com orientação cristalográfica (111)	91
5.1.2	Clusters com orientação cristalográfica (100)	94
5.2	ÂNION METANOSSULFONATO	97
5.2.1	Resultados da análise exploratória para a geometria do ânion	97
5.2.2	Espectro de infravermelho: resultado com o método PM6 e comparação com dados experimentais e DFT	99
5.2.3	Influência do campo elétrico nas frequências vibracionais do ânion (efeito Stark)	102
5.2.3.1	Grupo metila CH ₃	102
5.2.3.2	Ligação C—S	104
5.2.3.3	Grupo SO ₃	105
5.2.4	Taxa de variação Stark do δ_s CH ₃ e momento dipolar em valores de campo elétrico próximos ao experimental	105
5.2.5	Orbitais de fronteira e entalpias de formação	108
5.2.6	Geometria do ânion, momento dipolar e frequência vibracional do modo δ_s CH ₃ em meio aquoso	109

5.3	SISTEMA ÂNION-Pt ₁₀ (111)	111
5.3.1	Resultados da análise exploratória para os dados geométricos	111
5.3.2	Resultados da análise exploratória para o momento dipolar e a distribuição e transferência de carga	114
5.3.3	Resultados da análise exploratória para as frequências vibracionais	116
5.3.4	Dados geométricos em valores de campo elétrico próximos à faixa experimental	117
5.3.5	Frequências vibracionais do δ_s CH ₃ na faixa de campo elétrico próxima ao experimental	119
5.4	SISTEMA ÂNION-Pt ₁₀ (111) NA PRESENÇA DE TRÊS MOLÉCULAS DE H ₂ O	120
5.4.1	Resultados relativos à geometria do ânion e das moléculas de água	120
5.4.2	Momento dipolar e distribuição de cargas na faixa de campo elétrico próxima ao experimental	126
5.4.3	Efeito Stark para o modo δ_s CH ₃ na presença das moléculas de água	127
5.4.4	Frequências vibracionais das moléculas de água	129
5.5	SISTEMA ÂNION-Pt ₁₀ (111) NA PRESENÇA DE SEIS MOLÉCULAS DE H ₂ O	130
5.5.1	Resultados relativos à geometria do ânion e das moléculas de água	130
5.5.2	Momento dipolar e frequência vibracional do modo δ_s CH ₃	132
5.6	SISTEMAS ÂNION-Pt ₁₀ (111): COMPARAÇÃO COM DADOS EXPERIMENTAIS E DA LITERATURA	134
5.6.1	Comparativo entre os resultados do efeito Stark: a influência das moléculas de água	134
5.6.1.1	Taxa de variação Stark: comparativo entre os sistemas estudados e os dados experimentais	137
5.6.2	Frequências vibracionais das moléculas de água: comparação com dados da literatura	139
5.6.3	Comparativo dos dados geométricos do grupo SO ₃ adsorvido em Pt (111)	140
5.7	SISTEMAS ÂNION-Pt ₁₃ (111): A INFLUÊNCIA DO GRAU DE RECOBRIMENTO DA SUPERFÍCIE NO EFEITO STARK VIBRACIONAL .	141
5.7.1	Avaliação das intensidades das bandas nos espectros calculados	144
5.8	SISTEMAS ÂNION-Pt ₁₆ (100): COMPARATIVO DAS ENTALPIAS DE ADSORÇÃO	146

5.9	SISTEMA ÂNION-Pt ₁₃ (100)	148
5.9.1	Resultados da análise exploratória para os dados geométricos	148
5.9.2	Resultados da análise exploratória para o momento dipolar e a distribuição e transferência de carga	151
5.9.3	Frequências vibracionais	152
5.9.4	Dados geométricos em valores de campo elétrico próximos à faixa experimental	154
5.9.5	Momento dipolar, transferência de carga e frequência vibracional do modo δ_s CH ₃ na faixa de campo elétrico próxima ao experimental	155
5.10	SISTEMA ÂNION-Pt ₁₃ (100) NA PRESENÇA DE TRÊS MOLÉCULAS DE H ₂ O	157
5.10.1	Dados referentes à geometria do ânion e das moléculas de água	157
5.10.2	Carga e momento dipolar do ânion e frequência vibracional do modo δ_s CH ₃	163
6	CONCLUSÕES	166
6.1	PERSPECTIVAS FUTURAS	168
	REFERÊNCIAS	169

1 INTRODUÇÃO

A área conhecida como Ciência de Superfícies é, em essência, multidisciplinar. Como campo multidisciplinar utiliza conceitos, ideias e técnicas comuns à vários ramos da Química, Física e Ciência dos Materiais. Entre os fenômenos mais importantes estudados pela Ciência de Superfícies estão os fenômenos catalíticos. A Química de Superfícies, em especial, têm sido associada há muito tempo com os fenômenos de catálise heterogênea, onde os reagentes apresentam-se em uma fase e o catalisador em outra (geralmente sólida), com a ação catalítica ocorrendo na interface entre eles. (SINFELT, 2002).

As reações catalíticas, sejam elas homogêneas ou heterogêneas, exercem um papel importante em inúmeros processos industriais, estando presentes em cerca de 80% dos processos químicos industrializados. Dentre estes citam-se: o refino de petróleo e o processamento de seus derivados, a manufatura de produtos químicos básicos (metanol, etileno-glicol, etc...) (ZAERA, 2002), a obtenção de fibras sintéticas e plásticos, processamento de alimentos e síntese de medicamentos. As reações catalíticas também são cruciais nos organismos vivos, onde as enzimas atuam como catalisadores em vários processos bioquímicos (SINFELT, 2002).

O entendimento em nível atômico das reações químicas em superfícies associadas à catálise heterogênea tem aumentado muito nas últimas décadas (ZAERA, 2002). Tal fato se deve não somente ao desenvolvimento de novas técnicas experimentais, mas também aos avanços teóricos ocorridos nesta área, os quais, em conjunto, possibilitaram a compreensão de que o sucesso dos processos catalíticos encontra-se nos detalhes das interações entre a superfície e a molécula adsorvida (o adsorvato). Estas interações são inteiramente localizadas, ou seja, a maior parte das interações eletrônicas de adsorvatos individuais ocorrem com apenas um pequeno conjunto de átomos da superfície (ZAERA, 2002). Uma clara manifestação desse fato é a geometria específica que átomos de moléculas adsorvidas adotam em relação à geometria da superfície do sólido (ZAERA, 2002).

Neste sentido, as técnicas de modelagem computacional de eventos catalíticos são de extrema utilidade para o estudo e a descrição em nível atômico dos fatores que influenciam as interações entre a superfície catalisadora e a molécula adsorvida, juntamente com as geometrias envolvidas.

Segundo Broadbelt e Snurr (2000), a modelagem de sistemas catalíticos heterogêneos tem se tornado cada vez mais importante como um complemento aos estudos experimentais. A aplicação de ferramentas computacionais tem sido impulsionada tanto pelos

desenvolvimentos teóricos quanto pelo aumento na capacidade de processamento dos computadores. Os estudos que se utilizam dessas ferramentas são capazes de fornecer novas propostas sobre caminhos de reações, prever propriedades de catalisadores que ainda não foram sintetizados e organizar, em uma descrição coerente, informações sobre um dado sistema obtidas por várias técnicas experimentais diferentes (BROADBELT; SNURR, 2000). Esse ponto de vista também é apoiado por Head-Gordon (1996, p. 13213, tradução nossa): "os cálculos computacionais podem fornecer uma previsão da estrutura molecular para uma espécie intermediária proposta, ou até para uma sequência de intermediários que juntos definem um mecanismo de reação".

Neste estudo, ferramentas computacionais serão utilizadas com o intuito de se compreender, em nível molecular, o fenômeno de adsorção química (quimissorção) do ânion metanossulfonato, CH_3SO_3^- , em eletrodos de platina. Tal fenômeno foi observado experimentalmente por Garcia (1997).

O ânion CH_3SO_3^- é produzido, normalmente, pela desprotonação do ácido metanossulfônico em meio aquoso, ou pela dissociação de algum de seus sais. Seu principal uso reside em processos de eletrocatalise. Sais como o metanossulfonato de cério III, $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, são utilizados como mediadores em várias reações eletroquímicas, como por exemplo, na eletro-oxidação de substratos orgânicos, atuando na eletrocatalise de alcoóis, dióis e compostos β -dicarbonílicos (LAVAGNOLI, MADURRO, ROMERO, 1998; CHO, MADURRO, ROMERO, 1999). De acordo com Kreh et al. (apud LAVAGNOLI, MADURRO, ROMERO, 1998), o principal motivo para a popularidade do uso do metanossulfonato nestas aplicações reside no fato de que os seus sais possuem boa solubilidade e estabilidade, sendo, além disso, recicláveis por oxidação eletroquímica com grande facilidade e eficiência.

Essa estabilidade no entanto, é questionada por Garcia (1997), que demonstrou que essa substância pode não apenas se adsorver nos eletrodos de uma célula eletroquímica (comprovado pelos resultados de espectroscopia de infravermelho *in situ*) como também sofrer reações de decomposição, fornecendo como produtos dióxido de carbono, CO_2 , e ânion sulfato SO_4^{2-} .

A formação de CO_2 , em sistemas eletrocatalíticos contendo metanossulfonato, também é reportada em trabalho de Cho, Madurro e Romero (1999), no qual foi observada a "inesperada" formação de CO_2 durante a eletro-oxidação, em eletrodos de platina, da pentan-2,4-diona em solução de metanossulfonato cérico. Os autores atribuíram esse fato, no entanto, à decomposição de intermediários da eletro-oxidação da pentan-2,4-diona,

demonstrando assim que a crença a respeito da estabilidade do ânion metanossulfonato ainda se encontra presente neste meio, sendo muito pouco questionada.

Desse modo o presente trabalho tem por finalidade a construção de modelos teóricos que descrevam o sistema eletroquímico constituído por um eletrodo monocristalino de platina em contato com uma solução do ânion metanossulfonato. As orientações cristalográficas escolhidas para esse estudo correspondem àquelas empregadas experimentalmente por Garcia (1997): as orientações (111) e (100).

A principal propriedade do sistema eletrodo-ânion que servirá de referência para a comparação entre os resultados obtidos com os cálculos teóricos e os dados experimentais será a frequência vibracional de uma deformação específica: a deformação angular simétrica do grupo metila (δ_s CH₃) e o deslocamento do seu número de onda para valores maiores com a intensificação do potencial externo – o efeito Stark vibracional. Esse potencial externo será simulado pela inclusão, nos cálculos, de diversos valores de campo elétrico. O solvente aquoso também será levado em consideração com a presença de um número variável de moléculas de água nos sistemas teóricos. Cabe afirmar, neste ponto, que vários autores admitem que a presença de água seja um fator de grande influência nos fenômenos passíveis de ocorrência em um ambiente eletroquímico, e que pode interferir na frequência vibracional de espécies adsorvidas (NART; IWASITA, 1996; ASHLEY; PONS, 1988). No entanto, na literatura especializada não se encontrou, até o presente momento, qualquer trabalho teórico detalhando algum mecanismo para esse tipo de influência. Essa é uma lacuna que o presente trabalho tenta preencher.

O método quântico computacional escolhido para a realização dos cálculos é o método semi-empírico denominado de PM6, desenvolvido por Stewart (2007). Essa escolha está baseada no fato de que esse método apresenta um custo computacional menor quando comparado a outras espécies de cálculos quânticos. Além disso, é o primeiro método semi-empírico que fornece parametrizações para a platina, o que possibilita a realização de cálculos em sistemas nos quais esse elemento esteja presente. E por ser um método relativamente recente, não há exemplos de sua aplicação (até a presente data) no estudo de sistemas eletrocatalíticos ou eletroquímicos.

Assim, a confiabilidade do método PM6 também estará sob análise neste estudo e será verificada comparando-se os espectros de infravermelho do ânion livre fornecidos pelo PM6 com aquele fornecido por cálculo DFT. Outras propriedades do ânion metanossulfonato livre calculados com método PM6 também serão avaliadas, tais como efeito Stark para as suas frequências vibracionais e a variação de seu momento dipolar em função da aplicação de

campos elétricos externos, além da sua geometria (comprimentos e ângulos de ligações) e configuração dos orbitais de fronteira. Essas duas últimas propriedades também são analisadas para os clusters utilizados neste estudo.

A próxima seção após esta introdução (seção 2), discute os conceitos fundamentais necessários para a compreensão da maioria dos termos e técnicas aludidas ao longo da obra, tais como o efeito Stark vibracional, a espectroscopia de infravermelho *in situ* e alguns princípios dos cálculos computacionais baseados na mecânica quântica. Além disso, oferece uma visão do estado de arte da modelagem computacional de sistemas catalíticos e eletrocatalíticos e dos estudos espectroscópicos envolvendo o ânion metanossulfonato. Em seguida serão detalhados os objetivos que nortearam esta pesquisa e a metodologia empregada para atingi-los (seções 3 e 4, respectivamente).

Os resultados obtidos neste trabalho e a discussão dos mesmos é apresentada na seção 5. Os dados obtidos para os clusters e o ânion livre são apresentados nas subseções 5.1 e 5.2 respectivamente. O estudo da adsorção do ânion em superfícies (111) é descrito nas subseções 5.3 a 5.7, enquanto a adsorção em superfícies (100) é tratada das subseções 5.8 a 5.10.

2 FUNDAMENTAÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 OS FENÔMENOS DE INTERFACE

As forças de interação intermoleculares têm uma profunda influência nos fenômenos de interface (ADAMSON; GAST, 1997). De acordo com Salim et al. (2009), os fenômenos passíveis de ocorrência em uma interface sólida dependem, em grande medida, da natureza dessas forças moleculares. Essas forças produzem um campo de força, em volta de cada íon, átomo ou molécula que compõe sua estrutura. Este campo, que também está presente na superfície de uma interface sólida, é responsável pela interação da superfície do sólido com um líquido (como no fenômeno de molhamento), ou pela interação com os solutos em soluções (fenômeno de adsorção), ou ainda pela interação com moléculas, átomos e íons da superfície de outro sólido (como na adesão).

As forças de atração envolvidas no fenômeno de adsorção são classificadas de forma geral dentro de duas grandes categorias: físicas ou químicas.

A adsorção física (ou fisissorção) é caracterizada pela presença de forças de interação do tipo van der Waals, ao passo que as interações onde ocorre troca de elétrons, com a formação de uma ligação química, originam a adsorção química (ou quimissorção). De maneira simplificada pode-se afirmar que, na fisissorção, há uma interação entre moléculas não reativas, provocadas por forças de van der Waals, enquanto na quimissorção ocorre a transferência de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida, com a subsequente formação de uma ligação química entre adsorvente e adsorvato. Neste caso, existe a formação de um composto químico na superfície do sólido (SALIM et al. 2009).

Existe, atualmente, um grande corpo de conhecimentos a respeito do comportamento químico de moléculas em uma interface sólido-gás, principalmente no que diz respeito à quimissorção de moléculas em fase gasosa em superfícies metálicas (SOMORJAI, 2004). No entanto, em ambientes eletroquímicos existe, além dos reagentes, a presença de eletrólitos e de um potencial externo. O entendimento desse tipo de sistema, segundo Somorjai (2004), pode ser alcançado ao se correlacionar os conhecimentos das interfaces sólido-gás com as informações sobre as interfaces sólido-líquido.

Um dos fenômenos que ocorrem em interfaces sólido-líquido e que está intimamente ligado aos processos que acontecem na superfície de um eletrodo, é a da transferência de elétrons. Neste caso, as interações ocorrem entre uma solução e a superfície do eletrodo, sendo influenciadas pelo potencial elétrico (ADAMSON; GAST, 1997). Por essa razão, as

interações específicas entre a superfície de um eletrodo e uma solução com determinado soluto resulta em propriedades que podem ser muito diferentes daquelas da solução em seu estado natural (ATKINS; PAULA, 2006).

Desse modo, a ponte entre os conhecimentos das interfaces sólido-gás e sólido-líquido só pode ser construída levando-se em conta os principais aspectos de cada tipo de fenômeno. Assim, os itens seguintes apresentam as principais características das adsorções químicas nas interfaces sólido-gás e dos fenômenos que ocorrem em uma interface eletrodo-solução.

2.1.1 Adsorção química

As forças presentes na adsorção química são as chamadas forças químicas e se originam de uma transferência ou compartilhamento de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida. Neste tipo de interação, uma monocamada de um composto químico é formada, ou em outras palavras, um composto químico é formado apenas na primeira camada da superfície. O compartilhamento dos elétrons ocorre da mesma forma que em uma ligação química; formando ligações covalentes ou com um caráter iônico, quando os elétrons não são repartidos igualmente, podendo ainda ocorrer a doação de elétrons por parte de uma das espécies envolvidas na ligação. As forças covalentes são de curto alcance, estando presentes em distâncias da ordem de separações interatômicas (de 1 a 2 Å) com valores de energia na faixa de 200 a 800 kJ.mol⁻¹ que tendem a decrescer à medida que a distância das ligações aumenta (SALIM et al. 2009).

Uma vez que as forças que atuam na adsorção química e física são diferentes, alguns critérios são usualmente aplicados para reconhecer a natureza do fenômeno estudado. A adsorção de uma espécie sobre uma superfície é um fenômeno espontâneo. De um ponto de vista termodinâmico, isso significa que há uma redução na energia livre de Gibbs, ou seja, $\Delta G_{\text{ads}} < 0$. Considerando que a molécula adsorvida perde graus de liberdade¹, a variação de entropia no processo é negativa ($\Delta S_{\text{ads}} < 0$). Para que o processo seja espontâneo a variação de entalpia deve ser negativa ($\Delta H < 0$), o que significa que a adsorção é um processo exotérmico (o que é observado na grande maioria dos casos) (SALIM et al. 2009).

A entalpia molar de adsorção, que é o calor liberado quando um mol de uma substância passa do estado gasoso para o adsorvido, tem um valor próximo da entalpia de

¹ Quantidade mínima de números reais necessários para determinar completamente o estado físico de um sistema.

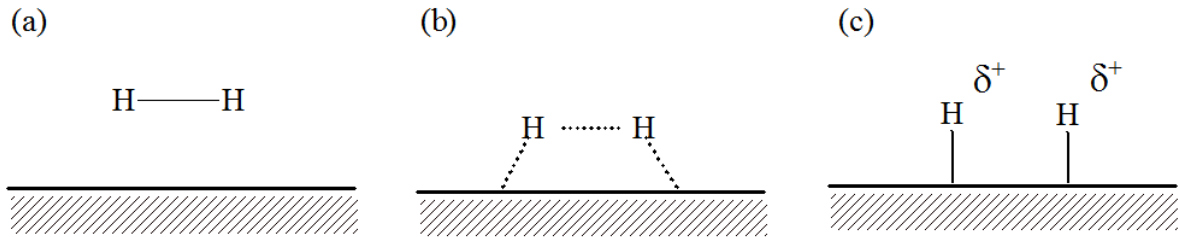


Figura 2.1 - Etapas de dissociação de molécula de H_2 em superfícies de platina: em (a) ocorre a aproximação da molécula de hidrogênio da superfície metálica; em (b) tem-se o estado de transição, para, em seguida, em (c), cada átomo de hidrogênio ligar-se covalentemente a um átomos de platina da superfície .

vaporização ou de liquefação do gás (da ordem de 20 kJ.mol^{-1}) para adsorção física, enquanto na quimissorção seus valores estão na faixa típica de uma reação química (geralmente entre 40 e 800 kJ.mol^{-1}) (GOMES, 1999). A Tabela 2.1 relaciona alguns valores típicos de entalpia de adsorção química de algumas espécies em diferentes superfícies (substratos).

O exemplo mais típico da adsorção química é a quimissorção de hidrogênio em metais, como, por exemplo, a adsorção de hidrogênio em platina. Na Figura 2.1 estão representadas as etapas que constituem essa reação: aproximação da superfície (com o hidrogênio em estado molecular), estado de transição (início do rompimento da ligação $H-H$ e formação da ligação $H-Pt$) e finalmente os átomos de hidrogênio adsorvidos na superfície de platina. Como cada átomo de hidrogênio reparte um elétron de forma desigual com o átomo de platina, ocorre a formação de uma carga aparente positiva (δ^+) em cada átomo de hidrogênio (SALIM et al. 2009).

Moléculas que possuem elétrons ou pares de elétrons não compartilhados podem quimissorver sem dissociação, através de uma re-hibridização dos orbitais moleculares. O etileno, por exemplo, adsorve-se em superfícies de platina com face cristalina (111) através da

Tabela 2.1 - Entalpias de quimissorção $\Delta_{ads}H^\circ$ (kJ.mol^{-1})

Adsorvato	Substrato							
	Ti	Ta	Cr	Mo	Fe	Ni	Rh	Pt
H_2	—	-188	-188	-167	-134	—	-117	—
N_2	—	-586	—	—	-293	—	—	—
O_2	—	—	—	-720	—	—	-494	-293
CO	-640	—	—	—	-192	—	—	—
CO_2	-682	-703	-339	-372	-225	-184	—	—
NH_3	—	—	—	—	-188	-155	—	—
C_2H_4	—	-577	-427	—	-285	-243	-209	—

Fonte: ATKINS, P.; PAULA, J. **Physical Chemistry**. 8 ed. Oxford: University Press, 2006, p. 1022.

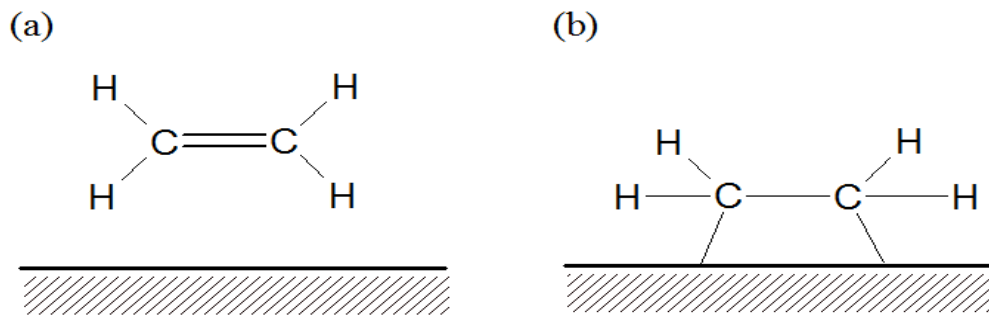


Figura 2.2 - Quimissorção de molécula de etileno em superfície de platina: inicialmente ocorre a aproximação da molécula da superfície metálica (a), formando-se, em seguida, (b) as ligações do tipo σ entre os átomos de carbono e de platina na superfície.

re-hibridização dos seus átomos de carbono, que passam da hibridização sp^2 para sp^3 (VAN SANTEN; NEUROCK, 1995). A Figura 2.2 esquematiza esse processo, onde a ligação π (π) entre os carbonos é substituída por duas ligações σ (sigma) com átomos de platina superficiais, de modo que cada átomo de carbono coordena-se com um átomo de platina.

De acordo com Van Santen e Neurock (1995) essa re-hibridização ocorre por questões de simetria dos orbitais envolvidos nessa interação. Como mostra a Figura 2.3(a), os elétrons da ligação π do etileno sofrem uma considerável repulsão dos orbitais d_{z^2} preenchidos dos átomos de platina. Essa repulsão só é minimizada com a re-hibridização das interações $s-p$ entre os átomos de carbono, representada na Figura 2.3(b). Cada elétron que

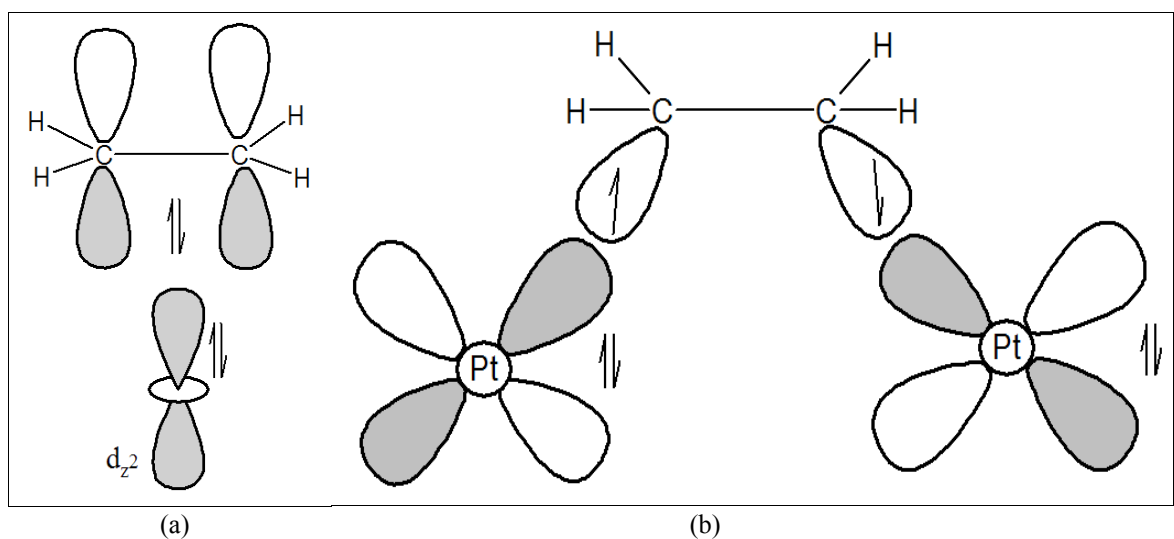
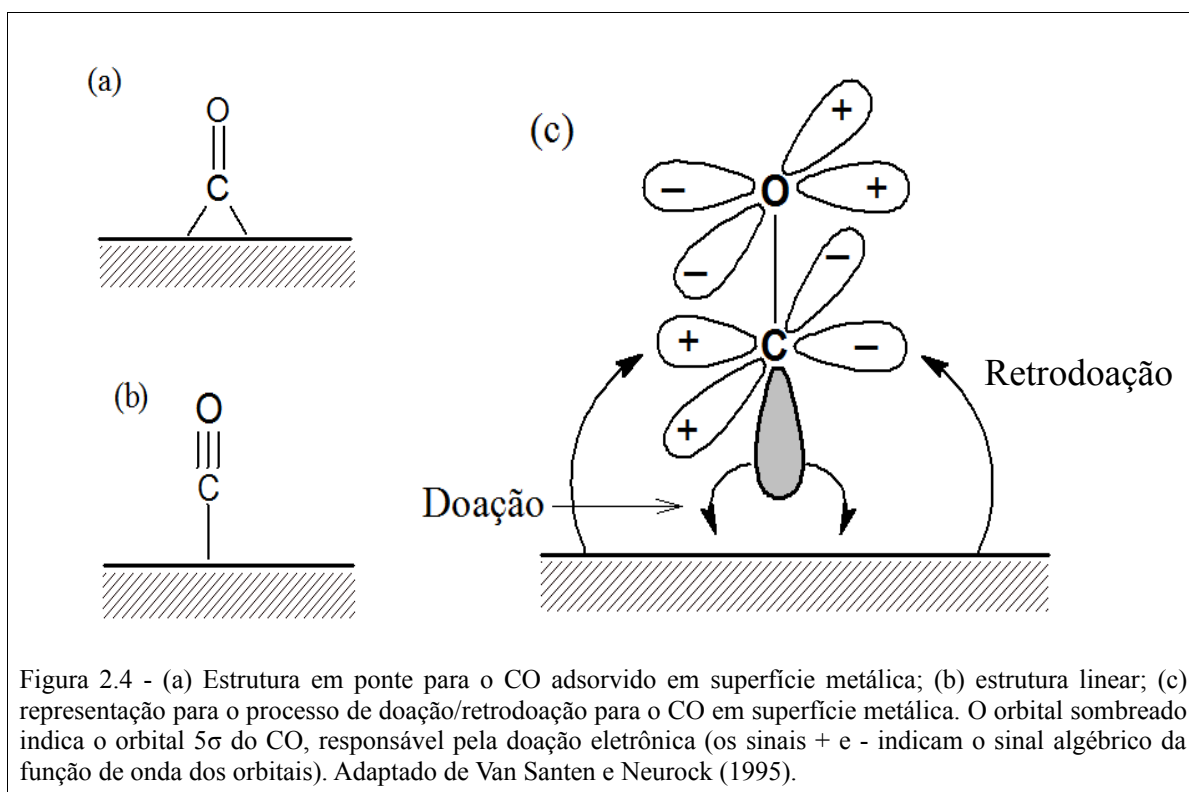


Figura 2.3 - (a) Interação repulsiva entre uma superfície com orbitais d_{z^2} altamente preenchidos e a ligação π duplamente ocupada do etileno; (b) re-hibridização dos átomos de carbono do etileno resultando em um par de orbitais, cada um coordenando-se a um átomo metálico. Adaptado de Van Santen e Neurock (1995).



antes formava a ligação π pode, dessa maneira, interagir com os orbitais dos átomos de platina superficiais.

Outra molécula que pode sofrer re-hibridização durante a quimissorção em uma superfície metálica é o monóxido de carbono, CO. Considerada uma excelente molécula sonda (molécula que permite estudar a superfície de metais) (SALIM et al. 2009), o CO pode formar uma ligação em ponte, interagindo com dois átomos metálicos da superfície, ou pode ligar-se de forma linear através da interação dos seus elétrons com as valências livres da superfície. Tais estruturas estão representadas nas Figuras 2.4(a) e 2.4(b). O tipo de estrutura adsorvida é facilmente distinguida por espectroscopia no infravermelho devido à diferença na frequência de vibração dos elétrons da ligação carbono-oxigênio (SALIM et al. 2009).

Quando moléculas com um par isolado de elétrons adsorvem-se sobre um metal de transição (cuja principal característica é apresentar orbitais d com preenchimento incompleto), o adsorvato irá doar um par de elétrons para o metal, formando uma ligação coordenada. Portanto, para que uma superfície metálica seja capaz de promover a quimissorção, os átomos da sua superfície devem apresentar orbitais vazios que possam aceitar elétrons.

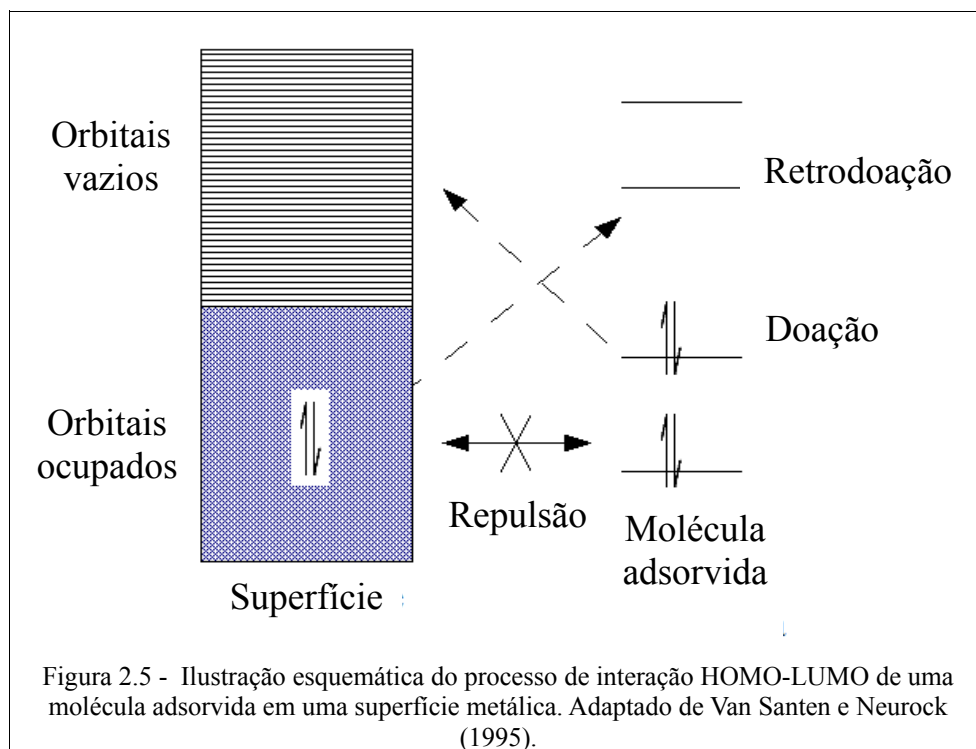
No caso do monóxido de carbono (assim como de várias outras moléculas), não apenas a superfície aceita elétrons, como também fornece elétrons aos orbitais vazios da molécula adsorvida. Esse fenômeno é chamado de doação/retrodoação de elétrons, e tem profunda influência nos processos químicos que ocorrem em uma interface.

2.1.2 Doação e retrodoação eletrônica

O fenômeno de quimissorção pode ser tratado, em nível quântico, a partir da teoria dos orbitais de fronteira. Nessa descrição, somente os orbitais moleculares que apresentam maior sobreposição são considerados importantes. São eles o orbital molecular de maior energia ocupado, (ou HOMO, do inglês *highest occupied molecular orbital*) e o orbital molecular de menor energia vazio (LUMO, do inglês *lowest unoccupied molecular orbital*).

A utilização do conceito HOMO-LUMO é extremamente útil para o entendimento do mecanismo conhecido como doação/retrodoação eletrônica. Quando os orbitais de uma superfície metálica se sobrepõem com os orbitais de uma dada molécula, podem ocorrer interações nas quais os orbitais vazios da superfície metálica são ocupados por elétrons excitados provenientes dos orbitais preenchidos da molécula do adsorvato. Ao mesmo tempo, os orbitais vazios da molécula são ocupados por elétrons originários dos orbitais preenchidos da superfície metálica.

O esquema na Figura 2.5 ilustra o processo de doação/retrodoação eletrônica entre uma superfície e uma dada molécula: no processo da quimissorção, durante a sobreposição de orbitais, acontece uma repulsão eletrônica entre os orbitais ocupados da superfície e da molécula adsorvida, pois em razão do princípio da exclusão de Pauli², elétrons com os



2 Princípio proposto pelo físico austríaco Wolfgang Pauli (1900-1958), que afirma que dois elétrons em um átomo (ou molécula) não podem apresentar os mesmos valores para os quatro números quânticos.

mesmos valores de spin não podem ocupar um mesmo orbital.

Por outro lado, interações atrativas ocorrem entre os orbitais ocupados e os orbitais vazios de ambas as espécies envolvidas, favorecendo a sobreposição dos orbitais e efetivando assim a formação das ligações químicas presentes na quimissorção.

O mecanismo de doação/retrodoação foi inicialmente formulado por Blyholder (apud VAN SANTEN; NEUROCK, 1995) para descrever a interação entre o monóxido de carbono, CO, e a superfície de metais de transição.

Para o CO, o LUMO é o orbital $2\pi^*$ (dois pi antiligante). Sendo o orbital vazio de menor energia, pode receber elétrons da superfície metálica por retrodoação (Figura 2.4c). A ocupação eletrônica desse orbital antiligante aumenta com o aumento do número de coordenação do CO sobre a superfície. Isso, por sua vez, enfraquece a ligação C—O.

Desse modo, quanto maior o número de coordenação do CO sobre a superfície, mais fraca (e portanto, mais longa) se torna a ligação C—O. Como consequência, a frequência vibracional dessa ligação diminui. Por exemplo, a frequência vibracional para a ligação C—O do CO adsorvido em ponte (Figura 2.4a) em níquel (111) é de 1910-1960 cm^{-1} , enquanto para a coordenação linear (Figura 2.4b) é de 2020-2100 cm^{-1} (VAN SANTEN; NEUROCK, 1995).

2.1.3 A interface eletrodo-solução

Um dos primeiros modelos surgidos para descrever as interações entre a fase sólida e a fase líquida em um ambiente eletroquímico foi o modelo da dupla camada elétrica. De acordo com a visão de Helmholtz, a distribuição de cargas ao longo do eletrodo produz uma orientação das moléculas do solvente imediatamente vizinhas ao eletrodo de forma a criar uma contra camada elétrica cuja carga total e densidade de carga seria igual ao do eletrodo, possuindo porém sinal oposto, de forma a manter a neutralidade elétrica do sistema.

Desse modo, o ambiente eletroquímico consistiria de uma fina camada de cargas positivas sobre a superfície do eletrodo e, mais além, próxima à solução, uma camada de cargas negativas (ou vice-versa). Nesta interface formada por duas lâminas de cargas opostas em sinais, as moléculas solvatadas não possuem mobilidade, estando especificamente adsorvidas no eletrodo. Este é o chamado plano interno de Helmholtz ou camada interna.

Além dessa camada, estaria uma região na qual as moléculas das espécies solvatadas estariam presentes, porém, devido ao seu raio de hidratação, não conseguem atingir a superfície do eletrodo. Este plano se estende a partir da fronteira da camada interna até a fronteira da região denominada seio da solução.

Modelos mais sofisticados tentam descrever as mudanças graduais na estrutura da solução entre a superfície eletricamente carregada do eletrodo e o seio da solução. O modelo de Gouy-Chapman (ou modelo da dupla camada difusa) leva em consideração o efeito do movimento térmico dos íons em solução. Esse movimento tende a romper e dispersar as lâminas de cargas da dupla camada elétrica.

Embora os dois modelos acima citados sejam considerados boas aproximações da estrutura da dupla camada elétrica, apresentam ou uma visão um tanto rígida (no caso o modelo de Helmholtz) ou demasiadamente flexível (o modelo de Gouy-Chapman) da dupla camada. Como tais visões são muito mais complementares do que opostas, esses modelos foram combinados, resultando no modelo de Stern, representado na Figura 2.6.

De acordo com a síntese de Stern dos modelos de Helmholtz e Gouy-Chapman, os íons mais próximos do eletrodo organizam-se em um rígido plano interno de Helmholtz, enquanto na camada seguinte os íons estão mais dispersos, de acordo com o modelo de Gouy-Chapman.

Como aproximações, os modelos da dupla camada elétrica simplificam bastante a

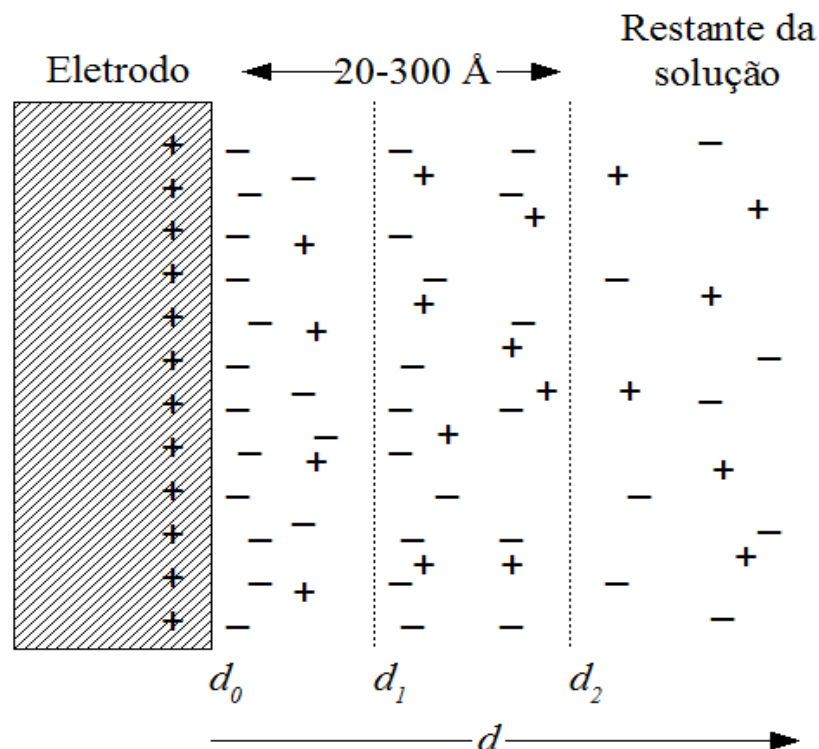


Figura 2.6 - Representação esquemática da dupla camada elétrica segundo a síntese de Stern dos modelos de Helmholtz e Gouy-Chapman. Entre as distâncias d_0 e d_1 (cerca de 20 Å) encontra-se a camada interna, onde as cargas negativas tendem a organizar-se sobre a superfície carregada positivamente. Entre 20 e 300 Å (d_1 a d_2) encontra-se a camada difusa, menos organizada em razão da agitação térmica das partículas. Mais além (a partir de d_2), tem-se o restante da solução, com as partículas distribuídas aleatoriamente.

estrutura molecular do solvente. Um entendimento mais completo da interface eletrodo-solução e da dupla camada elétrica só pode ser obtido quando se consideram as interações tanto das moléculas de água quanto dos íons da solução. Para Ilan Benjamin (2002), esse entendimento é bastante facilitado com a utilização de simulações computacionais de dinâmica molecular. A partir dessas simulações torna-se possível testar os modelos de dupla camada já mencionados e obter informações quantitativas a respeito dos diferentes fatores que influenciam a estrutura de íons hidratados em superfícies.

As simulações computacionais são também incentivadas pelas modernas técnicas experimentais *in situ* e pelos estudos teóricos sobre a interação das moléculas de água com superfícies metálicas (BENJAMIN; 2002). A utilização de ferramentas computacionais na construção e no teste de modelos em ambientes eletroquímicos será detalhada nas seções seguintes, com a exposição inicial dos fundamentos teóricos do conceito de modelagem e dos modos de aplicação da modelagem computacional em sistemas eletroquímicos.

2.2 O CONCEITO DE MODELAGEM

O termo "modelo", segundo o físico e filósofo Mário Bunge (1974), apresenta-se muitas vezes na literatura científica e filosófica de forma ambígua e confusa. Tanto nas ciências naturais quanto nas ciências humanas, ocorrem dois sentidos principais para esse termo. Um deles é o que toma um modelo como uma representação esquemática de um objeto concreto, na qual certos traços podem ser representados graficamente. O outro significado considera um modelo enquanto teoria relativa à idealização do objeto concreto, ou seja, um sistema hipotético-dedutivo particular e impossível de figurar.

A despeito das diferenças de significados do termo modelo, originadas a partir dos diversos contextos onde essa palavra é empregada, pode-se entender a construção de um modelo como um procedimento comum na Ciência em geral. Tal construção é necessária quando se pretende compreender e representar um objeto ou um fenômeno que ocorra em uma escala inacessível aos sentidos. Desse modo, um modelo tem por finalidade descrever aspectos específicos de certas propriedades de um sistema³ (SANTOS, 2001).

Um modelo contempla apenas alguns aspectos específicos de um fenômeno (ou sistema) devido ao fato de que a descrição completa de um fenômeno pode se revelar, muitas vezes, um objetivo difícil de ser alcançado em razão da alta complexidade e do grande

3 Um sistema pode ser considerado como uma porção do universo, ou seja, um objeto ou um fenômeno, que está sob observação.

número de variáveis (controláveis ou não) inerentes ao mundo real.

Portanto, todo modelo teórico é parcial e aproximativo: engloba somente uma parcela das particularidades do objeto representado; sendo necessária a sua constante modificação e aperfeiçoamento, de modo que possa fornecer uma imagem conceitual cada vez mais rica, complexa e fiel aos fatos. Para Bunge (1974), este é o único método efetivo para se apreender a realidade pelo pensamento.

A construção de um modelo teórico começa, de acordo com Bunge (1974), com a idealização e posterior esquematização do fenômeno ou sistema a ser modelado. Em seguida, delimita-se uma imagem detalhada (geralmente em linguagem matemática) desse modelo.

A idealização do fenômeno a ser modelado implica, neste caso, na escolha de certos aspectos da realidade inerentes ao objeto em estudo de modo a simplificar o máximo possível o modelo em construção. Embora exista o risco de aspectos importantes serem negligenciados, resultando em modelos excessivamente simplificados, tais modelos podem fornecer soluções exatas que podem ser de interpretação mais fácil do que as soluções aproximadas de modelos mais complexos.

Um modelo teórico poderá ser considerado bem-sucedido se conseguir explicar o funcionamento observado do sistema em questão, prever fatos novos e concordar com o corpo de leis científicas conhecidas (BUNGE, 1974).

Na Química, a necessidade de se representar a estrutura da matéria em um nível microscópico conduz, inevitavelmente, à construção de modelos teóricos. Estes, por sua vez, permitem uma compreensão mais profunda dos fenômenos químicos. O estudo de reações químicas, a representação e manipulação de estruturas moleculares e o entendimento das relações que estas guardam com as propriedades observáveis de um composto são procedimentos que dependem em grande medida de modelos teóricos. Desse modo tem-se estabelecida a área da Química chamada de *modelagem molecular*, que, para Santos (2001), é definida como o estudo que envolve a aplicação de modelos teóricos utilizando-se dos conceitos de átomo e molécula na descrição de estruturas e propriedades de interesse químico.

A formulação de modelos moleculares é um procedimento usual que teve seu início em 1874 com a descoberta do arranjo tetraédrico dos átomos de carbono em compostos orgânicos por van't Hoff e Le Bel. Depois de algumas décadas, em 1950, Barton (apud MARTINS, 2003; SANTOS, 2001) introduziu o conceito de análise conformacional, estabelecendo, de forma definitiva, que uma mesma molécula pode ser representada por diferentes arranjos atômicos espaciais, cada uma possuindo uma energia específica.

Ainda nessa época, as primeiras aplicações da teoria quântica na resolução de

problemas químicos tornou-se possível com o aparecimento dos primeiros computadores de memória digital (MARTINS, 2003). Com este novo instrumento científico, houve um grande estímulo para o desenvolvimento de novas teorias matemáticas que buscavam descrever de forma aproximada ou exata, as propriedades de átomos e moléculas. Tais teorias foram desenvolvidas e implementadas em programas de computador por vários pesquisadores, como por exemplo, Allinger, Dewar, Stewart, Zerner, Pople e Kohn, sendo estes dois últimos agraciados com o prêmio Nobel de Química em 1998 em razão desses trabalhos (SANTOS, 2001).

Atualmente, os programas computacionais de modelagem são largamente utilizados em diversos campos da Química, atuando como ferramentas importantes na obtenção de diversos tipos de informações sobre substâncias e reações. A popularização do uso dessas ferramentas foi incentivada pela disponibilidade de programas computacionais de cálculos químico-quânticos acessíveis e de fácil utilização, mesmo para os não especialistas. Muitos programas contam com interface gráfica para visualização molecular, permitindo a livre manipulação de estruturas, além de uma ampla variedade de representações, como exemplifica a Figura 2.7. Além disso, o crescente aumento na capacidade dos computadores permite que os extensivos e complexos cálculos quânticos sejam efetuados em computadores pessoais (BROADBELT; SNURR, 2000).

Entretanto, a despeito da acessibilidade e facilidade de uso dos programas computacionais, é de grande importância o entendimento dos princípios subjacentes aos métodos nos quais esses programas se baseiam, de modo que se possa conhecer suas potencialidades e também as suas limitações nos estudos que visam descrever, em nível

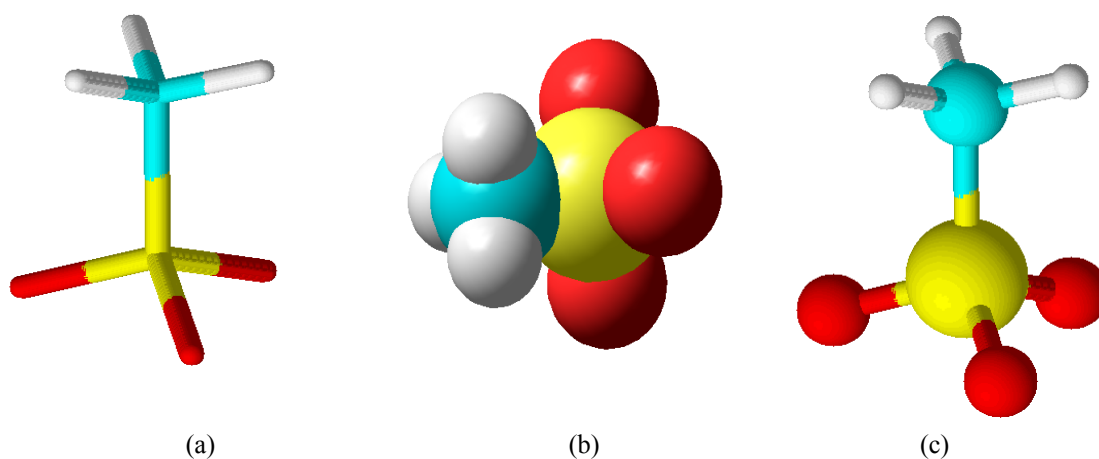


Figura 2.7 - Representações do ânion metanossulfonato: (a) varetas; (b) espaço preenchido; (c) varetas e esferas. Código de cores: branco - hidrogênio; azul - carbono; amarelo - enxofre; vermelho - oxigênio. Estruturas geradas no programa ChemSketch.

molecular ou atômico, o comportamento de um sistema. Desse modo, a próxima seção traz a teoria fundamental dos métodos quânticos de modelagem descrita em maiores detalhes.

2.3 MÉTODOS QUÍMICO-QUÂNTICOS DE MODELAGEM

Os cálculos utilizados na obtenção dos modelos teóricos são baseados, geralmente, nas teorias de estruturas eletrônicas derivadas da mecânica quântica (com exceção daqueles baseados em métodos estatísticos). O principal objetivo de uma teoria de estrutura eletrônica é a resolução da equação de Schrödinger independente do tempo:

$$\hat{H}_{(r,R)} \Psi_{(r,R)} = E_{(R)} \Psi_{(r,R)} \quad (2.1)$$

A função de onda $\Psi_{(r,R)}$ depende explicitamente das $3n$ coordenadas espaciais de todos os n elétrons do sistema (denotados por r) e implicitamente das coordenadas nucleares (denotadas por R). A dependência implícita das coordenadas nucleares é uma característica da aproximação de Born-Oppenheimer, que separa o baixo movimento nuclear da alta mobilidade eletrônica. A energia molecular, $E_{(R)}$, depende das posições nucleares, e define a superfície de energia potencial obtida da solução da equação de Schrödinger sujeita à aproximação de Born-Oppenheimer (HEAD-GORDON, 1996).

O operador Hamiltoniano, $\hat{H}$, que em sua forma estendida, na representação das coordenadas, é:

$$\hat{H}_{(r,R)} = \frac{1}{2} \sum_i^n \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) - \sum_i^n \sum_{\alpha}^A \frac{Z_{\alpha}}{|r_i - R_{\alpha}|} + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_j^n \frac{1}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha}^A \sum_{\beta}^A \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|} \quad (2.2)$$

depende das grandezas associadas à energia cinética, que está representada pela parte diferencial entre parênteses, e das grandezas referentes à energia potencial das partículas que constituem o sistema. A contribuição da energia potencial de cada partícula individual aparece em (2.2) como somatórias (Σ) a partir do segundo termo. São consideradas a atração elétron-núcleo ($r_i - R_{\alpha}$), a repulsão elétron-elétron ($r_i - r_j$) e a repulsão núcleo-núcleo ($R_{\alpha} - R_{\beta}$).

Este operador diferencial parcial não apresenta uma solução exata para sistemas multieletrônicos, de modo que aproximações devem ser feitas. Uma das mais utilizadas é a aproximação (ou método) de Hartree-Fock (CASTRO; CANUTO, 2007).

Na aproximação Hartree-Fock, considera-se que o movimento dos elétrons em um sistema multieletrônico ocorre de forma independente uns dos outros (ou seja, sem interação). Os elétrons são tratados como funções, chamadas de orbitais moleculares e a função de onda total é escrita na forma de um único determinante, conhecido como determinante de Slater:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \cdots & \chi_n(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & & \chi_n(2) \\ \vdots & & & \vdots \\ \chi_1(N) & \chi_2(N) & \cdots & \chi_n(N) \end{bmatrix} \quad (2.3)$$

O termo χ_i é chamado de *spin orbital*, e é definido como o produto de um orbital molecular (ou função espacial) e uma função spin α ou β . O fator $1/\sqrt{N!}$ estabelece a normalização da função de onda.

Nesta aproximação, ao invés de se resolver o operador (2.2) diretamente, resolvem-se conjuntos de equações relacionadas, porém mais simples, que em (2.2).

No entanto, mesmo as equações obtidas pelo método Hartree-Fock não são viáveis para a resolução direta, principalmente no caso de moléculas (HEAD-GORDON, 1996). Para contornar este problema, adota-se a chamada *combinação linear de orbitais atômicos* – CLOA, onde cada spin orbital é escrito como uma combinação linear de orbitais de um único elétron (LEACH, 2001):

$$\psi_i = \sum_{v=1}^K c_{vi} \phi_v \quad (2.4)$$

Na equação (2.4), ϕ_v representa os orbitais monoelétrônicos, chamados de funções de base e que correspondem aos orbitais atômicos. O conjunto de funções de base mais simples será aquele onde se consegue acomodar todos os elétrons de um dado sistema molecular (LEACH, 2001). Estas funções de base são funções Gaussianas (ou combinações lineares de funções Gaussianas), que apresentam a forma geral: $\exp(-\alpha r^2)$. Os mais simples conjuntos de funções de base são os chamados "*minimal type*" (ou "*single zeta*"), que apresentam apenas um orbital atômico para cada orbital de valência, seguidos dos duplo zeta, no qual se tem dois orbitais atômicos para cada orbital de valência.

Adicionam-se funções de base múltiplas para cada orbital atômico com o propósito físico de permitir o aumento do tamanho dos orbitais ao longo do eixo de ligação, ou de

diminuir o tamanho desses orbitais perpendicularmente ao eixo de ligação (HEAD-GORDON, 1996).

No entanto, essa expansão do conjunto de funções de base leva à imprecisões que são características do método Hartree-Fock, uma vez que um conjunto completo de funções de base deveria possuir um número infinito de funções (o que seria impossível em um cálculo real). Desse modo, na aplicação do método Hartree-Fock, torna-se necessário um balanço entre precisão e custo computacional (CASTRO; CANUTO, 2007).

A resolução da equação de Schrödinger independente do tempo (equação 2.1) a partir do método Hartree-Fock, em conjunto com a aproximação CLOA, conduz à equação de Roothaan-Hall:

$$Fc = \epsilon Sc \quad (2.5)$$

onde ϵ é a energia do orbital, S é a matriz de sobreposição (uma medida da extensão com que cada uma das funções de base se "harmonizam" umas com as outras) e F é a matriz de Fock, que exerce o mesmo papel que o Hamiltoniano na equação de Schrödinger. Os coeficientes c dos orbitais moleculares são calculados pela diagonalização da matriz F (HEHRE, 2003). No entanto, a matriz F só pode ser conhecida se todos os valores dos coeficientes c também forem conhecidos. Para se contornar esse problema, adota-se a chamada solução de campo autoconsistente (cujo acrônimo em inglês é SCF - "*Self-Consistent Field*").

O processo SCF inicia-se a partir da suposição do valor de alguns dos coeficientes, de modo que seja possível montar a matriz F e resolvê-la por diagonalização. Em seguida, um novo conjunto de coeficientes são usados para gerar uma nova matriz F . Esse procedimento é repetido até que o conjunto de coeficientes usados na construção da matriz F sejam iguais aqueles coeficientes resultantes da diagonalização (dentro de uma certa margem de tolerância). Esse conjunto de coeficientes determina, assim, uma solução autoconsistente, na qual não há mais variação nas funções de ondas (JENSEN, 1999).

A principal vantagem do método Hartree-Fock (e motivo de sua popularidade), encontra-se no fato de que o mesmo é capaz de fornecer uma solução aproximada aceitável para sistemas moleculares. Além disso, serve como ponto de partida para outros métodos, tais como os métodos semi-empíricos e os métodos de primeiros princípios (CASTRO; CANUTO, 2007).

Os métodos de primeiros princípios, também conhecidos como métodos *ab initio* (do latim "do princípio") requerem, nos cálculos, apenas algumas poucas constantes físicas, tais

como a velocidade da luz, a constante de Planck e a massa das partículas elementares. Os métodos *ab initio* não desprezam nenhuma das integrais ou termos do operador (2.2) durante os cálculos (LEACH, 2001). Devido a esses fatores, os cálculos *ab initio* apresentam, em geral, uma maior acurácia nos resultados das propriedades moleculares. Por outro lado, são extremamente dispendiosos em termos de recursos computacionais (LEACH, 2001), e portanto o uso desses métodos para sistemas com um número muito grande de átomos ou moléculas torna-se, muitas vezes, proibitivo.

Já os métodos semi-empíricos utilizam um Hamiltoniano mais simples, além de parâmetros cujos valores são ajustados de modo a concordarem com dados experimentais ou a resultados de cálculos *ab initio* disponíveis (LEVINE, 2000). Por essas razões, o custo computacional dos métodos semi-empíricos é muito menor em relação aos métodos *ab initio*, sendo aqueles indicados para sistemas que não são tratáveis pelos métodos *ab initio*.

Os itens seguintes descrevem as principais características das abordagens mais utilizadas de cada método.

2.3.1 Métodos *ab initio*

Os programas de cálculos químico-quânticos (sejam eles do tipo *ab initio* ou semi-empírico) são controlados por meio de palavras-chaves, que definem o tipo de cálculo a ser aplicado ao sistema (CLARK, 1985). O sistema de interesse, por sua vez, pode ser representado por uma matriz-Z, que informa o número atômico, os comprimentos e ângulos de ligações e os diedros. A matriz-Z representa a geometria inicial utilizada pelos programas como ponto de partida para a otimização estrutural. O processo completo de otimização pode ser visualizado no diagrama da Figura 2.8.

O passo seguinte é a aplicação do conjunto de coeficientes e expoentes capazes de definir os orbitais, ou seja, o conjunto de funções de base. Tais conjuntos de funções são escolhidas de acordo com o sistema em estudo, e são muitas vezes denominados como o "nível de teoria" utilizado (HINCHLIFFE, 2000). O conjunto de funções de base é então empregado no cálculo das integrais de um e dois elétrons (geralmente centena de milhares delas), que são armazenadas em arquivos no disco magnético para uso nas etapas posteriores da otimização (CLARK, 1985).

Para iniciar o procedimento SCF, um conjunto tentativa de orbitais moleculares são utilizados, e constituem a suposição inicial ("*initial guess*") necessária para se encontrar orbitais moleculares que sejam realistas. Uma forma comum de obtenção de uma suposição

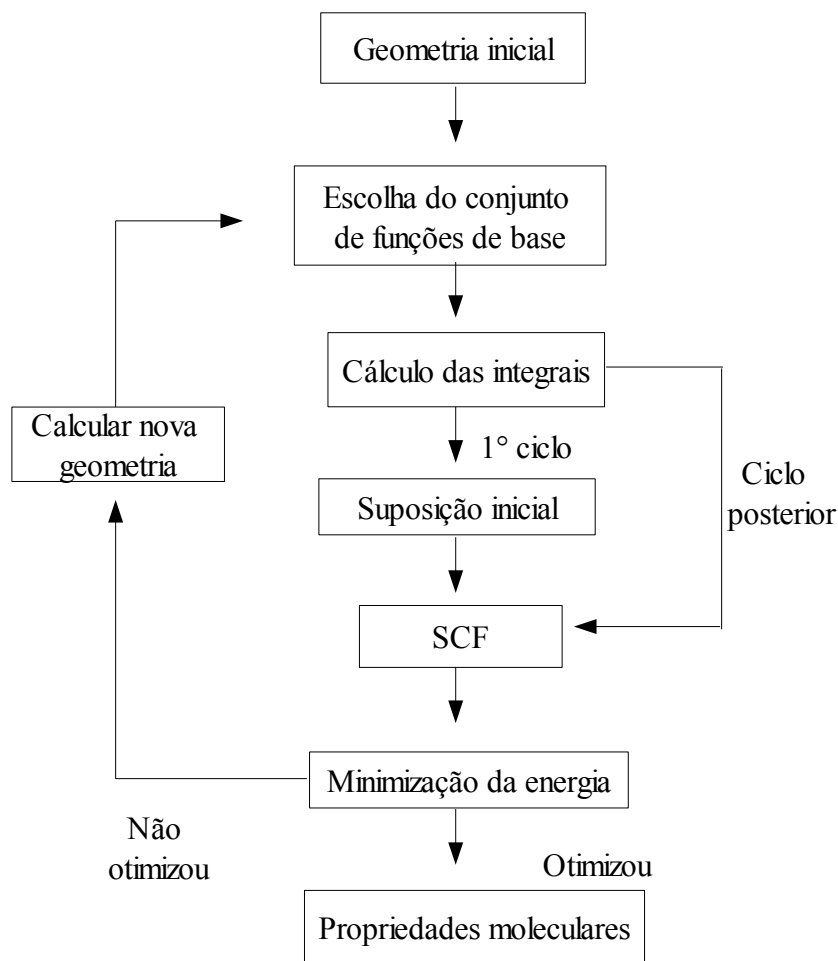


Figura 2.8 - Fluxograma de otimização em um cálculo *ab initio*. Adaptado de Clark (1985).

inicial nos cálculos *ab initio* é com a aplicação do chamado método de Hückel estendido (CLARK, 1985).

Uma vez que se tenha uma suposição inicial, o cálculo SCF pode ser iniciado. A solução para as equações SCF é aperfeiçoada a cada ciclo até que a energia eletrônica atinja um valor mínimo. Quando isso acontece, pode-se dizer que o cálculo convergiu (ou que encontrou a autoconsistência) e obtêm-se uma geometria específica. A próxima etapa é a otimização dessa geometria: as forças atômicas são determinadas analiticamente e utilizadas para estimar a geometria de menor energia. O processo é repetido para cada nova geometria até que as forças atômicas estejam próximas de zero e a energia total não sofra mudanças significativas. Neste ponto, a otimização é considerada completa, e o programa passa a calcular as principais propriedades moleculares do sistema (como por exemplo, as cargas atômicas e o momento dipolar) (CLARK, 1985).

2.3.1.1 Conjuntos de funções de base

Quase todos os modernos cálculos *ab initio* empregam conjuntos de funções de base GTO (acrônimo em inglês para orbitais do tipo Gaussianas). Nestas bases cada orbital atômico é constituído por várias funções Gaussianas de probabilidade, que apresentam várias vantagens sobre outros tipos de conjuntos de funções de base no cálculo das integrais de um e dois elétrons. Do ponto de vista computacional, por exemplo, as funções de base GTO são calculadas mais rapidamente do que as equivalentes STO (acrônimo em inglês para orbitais do tipo Slater) (CLARK, 1985). A quantidade e a espécie de conjuntos de funções de base disponíveis variam de programa para programa. São designados frequentemente por meio de acrônimos provenientes dos termos e jargões que indicam o tipo e a aplicação das funções (CLARK, 1985; HEHRE, 2003). A Tabela 2.2 relaciona os conjuntos de funções de base mais comuns e os átomos aos quais se aplicam.

No sistema de notação aqui utilizado, o número que aparece no começo indica a quantidade de orbitais do tipo Gaussianas (G) usados para representar os orbitais atômicos internos. Os números que aparecem a seguir indicam os conjuntos de funções de base que descrevem os orbitais de valência. O conjunto 6-31G(d), por exemplo, descreve os orbitais atômicos internos com uma única função constituída de seis Gaussianas primitivas⁴, enquanto os orbitais de valência são descritos por dois conjuntos de funções de base, uma das quais constituída por três Gaussianas primitivas e o outro por apenas uma Gaussiana primitiva (GOMES, 1999).

Para sistemas moleculares onde haja transferências de carga torna-se necessário para uma melhor representação a adição de funções com um número quântico angular superior ao requerido pelo átomo no estado fundamental. Essas funções são conhecidas como funções de polarização, e são representadas entre parênteses ao final da notação. Assim, para o conjunto de funções de base mencionada acima estão incluídas funções de polarização *d* para os átomos situados no segundo período da tabela periódica. Ao se acrescentar funções de polarização *p* para os átomos de hidrogênio tem-se o conjunto 6-31G(d, p) (GOMES, 1999).

Em sistemas que envolvem ânions onde o elétron extra está mais fracamente ligado ao núcleo torna-se necessário o uso de funções difusas, ou seja, funções cuja amplitude seja grande para longas distâncias. Só assim se consegue descrever o comportamento a longa distância dos orbitais moleculares próximos à região de ionização. A notação 6-31++G(d), por

4 Funções Gaussianas individuais (GOMES, 1999).

Tabela 2.2 - Conjuntos de funções de base mais comuns e elementos aos quais se aplicam

Conjunto de funções de base	Átomos	Características
STO-3G ^(a)	H ao Xe	Conjunto mínimo de funções de aplicação geral.
3-21G ^(a)	H ao Xe	Base compacta estendida de aplicação geral.
6-31G(d) e 6-31G(d, p) ^(b)	H ao Kr	Descrevem com mais acurácia os orbitais de valência.
6-311G(d) e 6-311G(d, p) ^(a, b) 6-311+G(d) e 6-311+G(d, p) ^(b) 6-311++G(d) e 6-311++G(d, p) ^(b)	H ao Ar	As funções difusas (+ e ++) permitem a aplicação desses conjuntos de funções para elementos pesados e ânions.
D95 ^(a)	H ao Cl	Base de valência de Dunning.
D95V ^(a)	H ao Ne	Base de valência duplo zeta de Dunning.
cc-pVDZ ^(a, b) cc-pVTZ ^(a, b) cc-pVQZ ^(a, b) cc-pV5Z ^(a) cc-pV6Z ^(a)	H ao Ar, Ga ao Kr	Conjunto de funções de base usados para cálculos de correlação: duplo, triplo, quádruplo, quádruplo e sêxtuplo zeta, respectivamente.

(a)Fonte: HINCHLIFFE, A. **Modelling Molecular Structures**. Chichester: John Wiley and Sons, 2000, p. 175.

(b)Fonte: HEHRE, W.J. **A Guide to Molecular Mechanics and Quantum Chemical Calculations**. Irvine: Wavefunction, 2003, p. 41.

exemplo, mostra que foram adicionados dois conjuntos de funções difusas ao conjunto de funções de base 6-31G(d). (GOMES, 1999)

2.3.1.2 Método DFT

Entre os métodos químico-quânticos mais utilizados atualmente no estudo da estrutura eletrônica de sólidos e moléculas encontra-se o método (ou teoria) de funcional da densidade ("**Density-Functional Theory**" - DFT). Ao contrário dos métodos *ab initio* tradicionais, o DFT não utiliza a aproximação de Hartree-Fock (ROCHA; DUARTE, 2007).

Na abordagem realizada pelo DFT, não se tenta calcular a função de onda molecular, e sim a densidade de probabilidade eletrônica molecular ρ (rô), e, a partir desse valor, calcula-se a energia eletrônica molecular (LEVINE, 2000). O formalismo no qual essa estratégia está baseada encontra-se no teorema de Hohenberg-Kohn. Neste teorema, demonstra-se que todas as propriedades eletrônicas moleculares, para moléculas em um estado fundamental não degenerado, são determinadas pela densidade de probabilidade eletrônica do estado fundamental, representada por $\rho(x, y, z)$ (LEVINE, 2000).

A energia de um sistema molecular, E_0 , por exemplo, pode ser representada como:

$$\rho(x, y, z) \rightarrow E_0 \quad (2.6)$$

A relação (2.6) significa que a energia é um funcional de $\rho(x, y, z)$. Um funcional é simplesmente uma regra que transforma uma função em um número⁵ (LEWARS, 2004).

Embora o teorema de Hohenberg-Kohn afirme que é possível calcular a energia molecular do estado fundamental E_0 a partir de ρ , não indica como se pode encontrar ρ sem antes encontrar a função de onda do sistema. Esse problema foi resolvido por Kohn e Sham com a aplicação de um método de cálculo onde se utiliza um funcional desconhecido. Esse funcional deve ser refinado, e isso acontece de maneira semelhante ao método de Hartree-Fock-SCF: a partir de uma suposição inicial (LEWARS, 2004).

A suposição inicial conduz ao estabelecimento de uma função de densidade eletrônica tentativa, que consiste na energia dos elétrons movendo-se sob o potencial do núcleo atômico. Esse potencial nuclear é chamado potencial externo, e designado por $v_s(r_i)$. O subscrito s indica um sistema de referência fictício de n elétrons que não interagem.

Todos os elétrons são inicialmente submetidos a uma mesma função de energia potencial externa $v_s(r_i)$. Esse termo é estabelecido de modo que torne a densidade eletrônica do estado fundamental, $\rho_s(r)$, do sistema de referência, igual à densidade eletrônica do estado fundamental, ρ , da molécula de interesse (LEVINE, 2000).

Como os elétrons não interagem uns com os outros no sistema de referência, o Hamiltoniano do sistema de referência pode ser escrito como:

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^n \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(r_i) \right] \equiv \sum_{i=1}^n \hat{h}_i^{KS} \quad (2.7)$$

$$\text{Onde } \hat{h}_i^{KS} \equiv -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(r_i) \quad \text{e} \quad \nabla_i^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$$

O termo $\hat{h}_i^{KS}$ em (2.7) representa o Hamiltoniano de Kohn-Sham de um elétron.

As equações de Kohn-Sham constituem a base do atual método DFT. Sua principal vantagem está no fato de expressar a energia molecular como uma soma de termos, onde apenas um desses termos envolve o funcional desconhecido. Desse modo, mesmo que esse termo apresente erros consideráveis, isso não afetará muito o valor da energia total. No entanto, um problema que deve ser levado em consideração é o fato de que a densidade eletrônica em uma molécula pode experimentar grandes variações de um ponto a outro. Tal fato pode acarretar sérias complicações na construção de um modelo (LEWARS, 2004).

5 Já uma função é uma regra que transforma um número em outro (LEWARS, 2004).

Esse problema é geralmente contornado pelo uso dos chamados funcionais de energia de correlação-permutação. Vários desses funcionais utilizam a aproximação da densidade de spin local (cuja sigla em inglês é LSDA) em conjunto com o gradiente de densidade eletrônica (representado pela primeira derivada da densidade em relação à sua posição). Esse tipo de funcional é chamado de gradiente corrigido ou funcional não local. Dentre os funcionais de energia de permutação estão o de Becke 88 e o funcional de Gill 1996 (G96). Entre os funcionais de energia de correlação utilizados corriqueiramente estão os funcionais de Lee-Yang-Parr (LYP) e de Perdew 1986 (P86) (LEWARS, 2004).

Com a finalidade de representar os orbitais de Kohn-Sham, todos os funcionais acima citados são utilizados juntamente com funções de base do tipo Gaussiana (LEWARS, 2004) fornecendo funcionais híbridos. Desse modo, um cálculo que utiliza o funcional B88 como funcional de energia de permutação, o LYP como funcional de energia de correlação, e um conjunto de funções de base 6-31G(d) é designado por B88LYP/6-31G(d).

Um dos mais populares funcionais híbridos foi desenvolvido por Becke em 1993 e modificado por Stevens et al. em 1994 (apud LEWARS, 2004). Esse funcional é conhecido como Becke3LYP ou simplesmente B3LYP.

A partir dos funcionais do método DFT, é possível definir de forma precisa vários conceitos químicos, tais como eletronegatividade, potencial químico e a dureza e maciez de ácidos e bases. Isto possibilita o cálculo de várias propriedades elétricas, magnéticas, estruturais e eletrônicas de sistemas moleculares (DUARTE; ROCHA, 2007).

O DFT tem sido implementado em vários pacotes computacionais, sendo muitos não comerciais, como por exemplo, o programa GAMESS e o NWCHEM. O método DFT encontra aplicações no estudo de processos de oxidação e adsorção em superfícies metálicas, magnetos moleculares, reações químicas orgânicas e inorgânicas, catálise homogênea e heterogênea e no estudo de compostos supramoleculares (DUARTE; ROCHA, 2007).

2.3.2 Métodos semi-empíricos

Os métodos semi-empíricos modernos foram desenvolvidos na tentativa de se reduzir o tempo computacional gasto, tanto no tratamento de sistemas moleculares com uma grande quantidade de átomos, quanto no cálculo de propriedades termodinâmicas e cinéticas (SIMAS; ROCHA, 2007). Nesses cálculos, a maior parte do tempo dispendido é devido à resolução de integrais, e, portanto, o modo mais óbvio de se diminuir esse tempo consiste em negligenciar ou aproximar algumas dessas integrais.

Os métodos semi-empíricos empregam essa estratégia em parte, considerando, explicitamente, apenas os elétrons de valência do sistema. Isso é justificado pelo fato de que somente os elétrons de valência atuam na formação de ligações químicas e em outros fenômenos químicos de interesse (LEACH, 2001).

De maneira semelhante aos métodos *ab-initio*, os métodos semi-empíricos utilizam uma suposição inicial como ponto de partida para o procedimento SCF. Essa suposição é feita em geral, a partir da distribuição equitativa dos elétrons entre os orbitais atômicos e é refinada em cada ciclo do cálculo SCF (CLARK, 1985). A forma e a energia específicas de cada orbital atômico é definida por um conjunto de parâmetros pré-determinados específicos para cada tipo de elemento presente no sistema. Um esquema simplificado para a otimização de geometrias moleculares pelo método semi-empírico é apresentado na Figura 2.9.

De acordo com o Hamiltoniano utilizado na obtenção da função de onda do sistema de interesse, os métodos semi-empíricos podem ser classificados em duas categorias: métodos que usam um Hamiltoniano que é a soma dos termos monoeletrônicos, e métodos que incluem os termos de repulsão elétron-elétron aos termos monoeletrônicos. Na primeira categoria encontra-se o método conhecido como Hückel estendido, desenvolvido a partir do tratamento do orbital molecular de Hückel para hidrocarbonetos conjugados (LEVINE, 2000). Na segunda categoria estão a maioria dos métodos atualmente empregados, como por exemplo, os métodos CNDO, INDO e NDDO. Estes métodos estão baseados na aproximação ZDO (do inglês "*Zero Differential Overlap*", ou sobreposição diferencial nula), que considera como nulo todos os produtos de funções de base que apresentem as mesmas coordenadas eletrônicas quando situados em átomos diferentes (JENSEN, 1999). Porém a aplicação dessa aproximação diminui a qualidade da função de onda. Essa deficiência geralmente é reparada através da adição dos parâmetros pré-definidos no lugar de várias integrais (ou mesmo de todas).

Os métodos semi-empíricos podem ser implementados computacionalmente por três maneiras diferentes, em que as integrais restantes são resolvidas a partir:

- a) da forma funcional dos orbitais atômicos;
- b) de parâmetros, cujos valores são baseados em alguns poucos dados experimentais (geralmente atômicos);
- c) de parâmetros, cujos valores são baseados em muitos dados experimentais adaptados (geralmente moleculares).

Os métodos que adotam pelo menos uma das táticas mencionadas são chamados métodos modificados ou métodos paramétricos. Desse modo, os métodos CNDO, INDO e NDDO ramificam-se em vários outros métodos modificados (ou paramétricos). Por exemplo, a parametrização do método NDDO deu origem aos métodos MNDO, AM1, PM3 (JENSEN, 1999) e, mais recentemente, ao método PM6 (STEWART, 2007).

Os métodos modificados apresentam, como principal vantagem, a diminuição no tempo de cálculo das integrais, já que estas são obtidas a partir de parâmetros funcionais. Além disso, uma representação precisa do Hamiltoniano pode ser utilizada de acordo com a simulação que será realizada. Entretanto, por esse mesmo motivo, a acurácia dos métodos modificados é bastante dependente de uma seleção correta de parâmetros; e o processo de parametrização para se obter um método modificado é extremamente dispendioso em termos computacionais (RUETTE et al., 2005). Apesar disso, métodos semi-empíricos cada vez mais exatos têm sido desenvolvidos, com o objetivo principal de se tratar sistemas condensados e biomoléculas (SIMAS; ROCHA, 2007).

Vários pacotes de programas computacionais, tanto comerciais quanto não

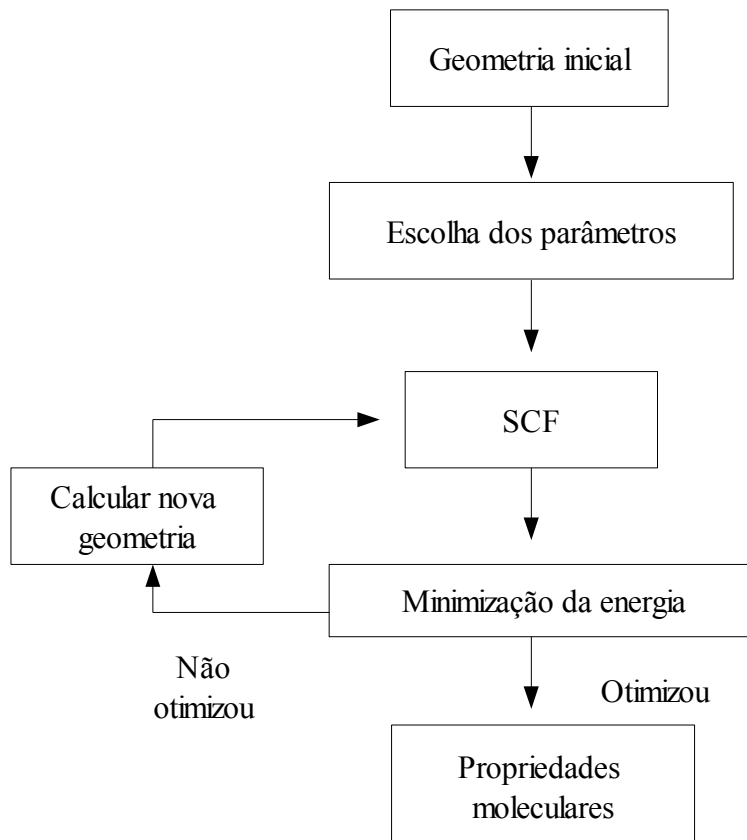


Figura 2.9 - Fluxograma de otimização em um cálculo semi-empírico. Adaptado de Clark (1985).

comerciais, disponibilizam atualmente métodos semi-empíricos de cálculo, como os exemplos seguintes: MOPAC, VAMP, MNDO97, Gaussian98, Spartan, GAMESS, Chem3D, CAChe, HyperChem, ZINDO e GEOMOS. Nas aplicações mais comuns de tais métodos, podem-se destacar os seguintes casos: estudo dos efeitos de substituintes no planejamento de fármacos ou em moléculas para óptica não linear, cálculos repetitivos para um mesmo tipo de sistema, e estudo de moléculas gigantes (SIMAS; ROCHA, 2007).

2.3.2.1 Método PM6

De acordo com Stewart (2007), o método PM6 ("*Parametric Method number 6*" - método paramétrico 6) é um método derivado do método NDDO ("*Neglect of Diatomic Differential Overlap*" - abandono da sobreposição diferencial diatômica), obtido através da incorporação de aproximações centro-centro ("*core-core*") modificadas, e pela otimização sistemática de parâmetros globais dos principais grupos de elementos, além de uma otimização de parâmetros específicos para os metais de transição.

Vários dados de referência utilizados pelo PM6 foram obtidos de cálculos *ab initio*. Os métodos Hartree-Fock e DFT B3LYP, juntamente com funções de base 6-31G(d) foram utilizados para os elementos situados, na tabela periódica, acima do argônio. Para elementos mais pesados, o funcional B88-PW91 foi utilizado em conjunto com a base pVDZ.

O método NDDO é caracterizado pela utilização de orbitais atômicos do tipo Slater:

$$\varphi = \frac{(2\xi)^{n+\frac{1}{2}}}{((2n)!)^{\frac{1}{2}}} r^{n-1} e^{-\xi r} Y_l^m(\theta, \phi) \quad (2.8)$$

onde ξ é o expoente orbital, n é o número quântico principal e $Y_l^m(\theta, \phi)$ são os harmônicos esféricos normalizados. Para a maior parte dos elementos, os níveis atômicos de energia são determinados por seis parâmetros: as integrais de um elétron e um centro U_{ss} , U_{pp} , U_{dd} ; e os expoentes orbitais internos: ζ_{sn} , ζ_{pn} , ζ_{dn} . Com relação às propriedades moleculares, duas das mais importantes são o momento dipolar e o potencial de ionização, que são determinadas, no total, por doze parâmetros, sendo seis os que determinam propriedades eletrônicas atômicas: β_s , β_p , β_d e os expoentes orbitais de Slater ζ_s , ζ_p , ζ_d ; e outros seis parâmetros adicionais (STEWART, 2007).

Tabela 2.3 - Comparativo de erros médios de alguns métodos semi-empíricos.

Elemento	$\Delta_f H$ (kcal.mol ⁻¹)				Comprimento de ligação (Å)			
	PM6	PM3	AM1	Grupo de teste	PM6	PM3	AM1	Grupo de teste
Hidrogênio	4,7	6,4	9,6	1.513	0,029	0,019	0,031	93
Carbono	4,8	6,3	9,8	1.554	0,013	0,023	0,028	337
Oxigênio	5,2	7,9	13,3	820	0,025	0,034	0,054	130
Enxofre	6,1	11,3	15,2	195	0,032	0,044	0,058	78
Platina	11,5	—	—	77	0,06	—	—	141

Fonte: STEWART, J.J.P. Average Errors in ΔH_f (kcal.mol⁻¹) and Bond-Lengths (Å). Disponível em <<http://openmopac.net/manual/index.html>> Acesso em 3 jan. 2009a.

O método PM6 fornece, entre todos os métodos semi-empíricos relacionados ao método NDDO, valores menores de erros médios para entalpias de formação e para comprimentos de ligações, conforme apontam os dados da Tabela 2.3, que relaciona tais valores para os elementos de interesse neste trabalho. No entanto, para o cálculo de frequências vibracionais, o método PM6 não oferece uma acurácia muito alta (STEWART, 2008). Para um conjunto de 115 espécies de vibrações, o erro médio é de 14% (114,2 cm⁻¹). O gráfico da Figura 2.10 relaciona os valores de frequências vibracionais obtidos de várias espécies na fase gasosa e os valores calculados pelo método PM6.

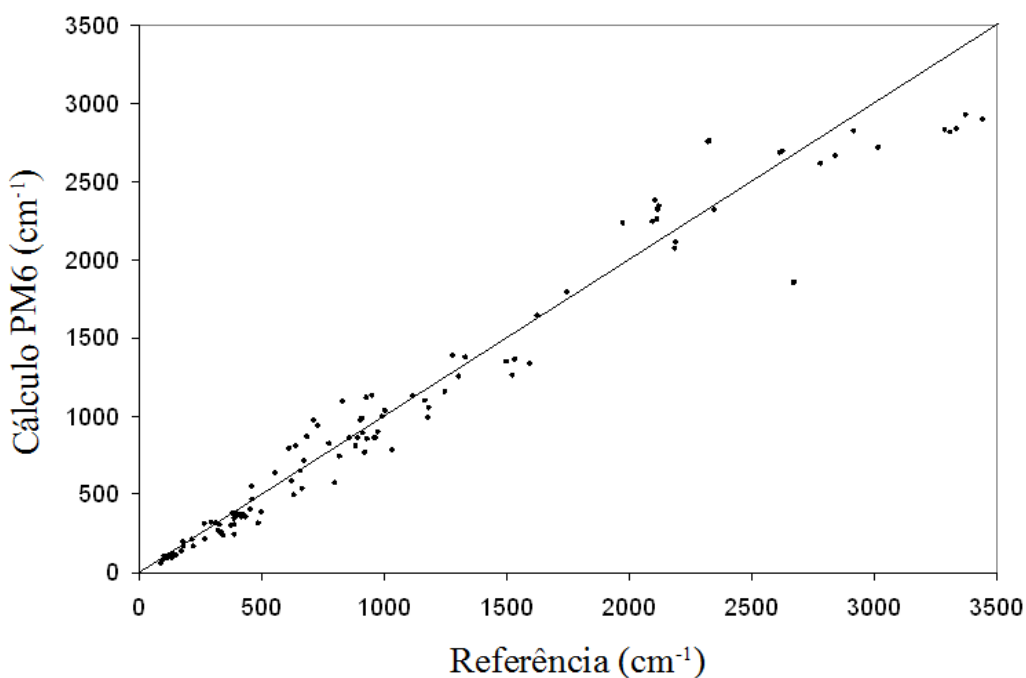


Figura 2.10 - Valores PM6 versus valores de referência de frequências vibracionais para espécies em fase gasosa. Adaptado de Stewart (2008)

2.4 MODELAGEM MOLECULAR DE SISTEMAS CATALÍTICOS E ELETROCATALÍTICOS

Graças à possibilidade dos métodos químico-quânticos de fornecer inúmeras propriedades de sistemas moleculares, como valores de energia, estruturas moleculares, frequências vibracionais, dipolos elétricos permanentes e induzidos e até mesmo transições eletrônicas, esses métodos tornaram-se ferramentas legítimas para a resolução de muitos problemas químicos (HEAD-GORDON, 1996), entre os quais, a modelagem de sistemas catalíticos e eletrocatalíticos. A aplicação de técnicas de modelagem molecular na pesquisa em catálise heterogênea, por exemplo, tem se revelado um complemento aos estudos experimentais, mostrando que uma cooperação intensa entre teoria (modelagem) e experimento é vital para que se possa compreender os fenômenos catalíticos em um nível molecular, possibilitando assim novos avanços nesta área (BROADBELT; SNURR, 2000).

Um dos primeiros objetivos dos trabalhos teóricos na área de catálise heterogênea foi o estudo da adsorção de espécies simples sobre superfícies metálicas a fim de se entender experimentos onde os sítios de adsorção eram bem definidos e descobrir as principais interações que governam as ligações entre a superfície e as espécies adsorvidas. Neste sentido, alguns dos enfoques foram: a especificação da função trabalho da superfície metálica, os estados de densidade eletrônica do metal, a hibridização de fragmentos moleculares do adsorvato e, para metais de transição, a interação das bandas *s*, *p* e *d* com o adsorvato (WHITTEN; YANG, 1996). Em vários desses casos, os cálculos químico-quânticos ofereceram a oportunidade de se propor detalhes de reações catalíticas que seriam difíceis de serem obtidos unicamente dos dados experimentais (BROADBELT; SNURR, 2000).

Porém, por mais que a mecânica quântica seja capaz de fornecer informações importantes sobre a natureza do sítio ativo, sobre as ligações e energias relativas para etapas individuais, isso tudo representa apenas parte da descrição de um fenômeno catalítico. Uma análise mais completa requer a elucidação da formação e do consumo de todos os reagentes, intermediários e produtos juntamente com simulações do conjunto completo das possíveis etapas de uma reação (NEUROCK, 2003).

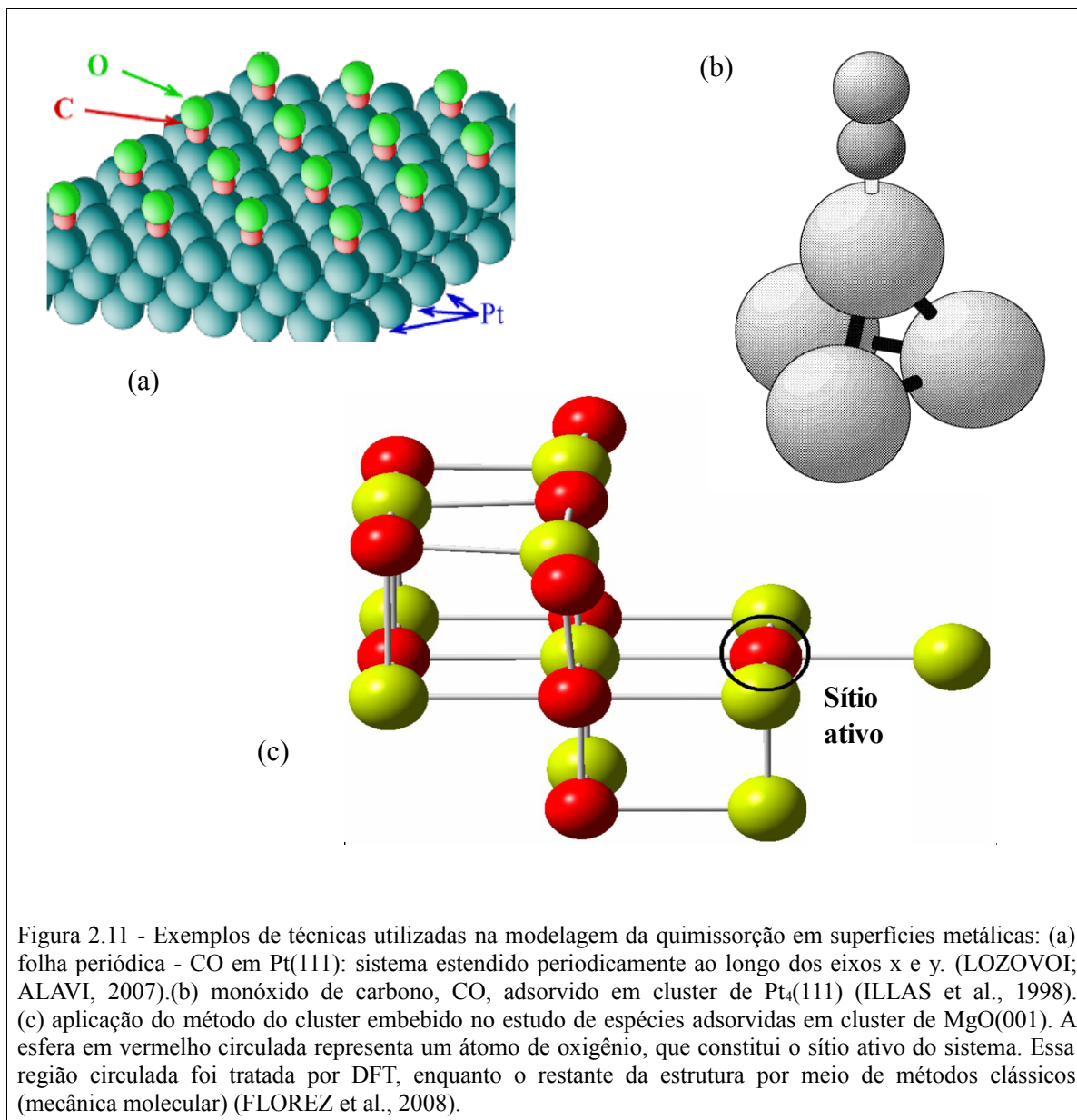
Desse modo, um entendimento profundo da cinética de sistemas catalíticos heterogêneos pode ser bastante complexo em virtude da quantidade de sítios ativos e a sucessão de etapas elementares competitivas que podem ocorrer na superfície metálica. Além disso, como tanto a atividade quanto a seletividade de um processo catalítico dependem das características químicas do sítio catalítico, ambas as propriedades podem ser alteradas quando

a superfície se encontra recoberta com intermediários da reação ou quando se formam camadas de espécies não reativas (espécies espectadoras) (VAN SANTEN; NEUROCK, 1995). Devido à essa complexidade, torna-se necessário truncar drasticamente o ambiente a ser modelado de modo que os cálculos se tornem viáveis. Isso dá origem ao chamado modelo de cluster de superfícies, no qual um número limitado de átomos (entre 1 a 100) são utilizados para representar a superfície metálica (HEAD-GORDON, 1996). A maioria das informações sobre adsorção, quimissorção e catálise têm sido obtidas, nas últimas décadas, a partir da utilização desse modelo (WHITTEN; YANG, 1996; RUETTE, 2005).

Os fatores mais importantes e que influenciam diretamente os valores de energia de adsorção calculados são os arranjos geométricos dos átomos no cluster e o seu tamanho (WHITTEN; YANG, 1996; RUETTE et al., 2005; NEUROCK, 2003), embora outras propriedades, como comprimento de ligações e frequências vibracionais, não sejam afetados de forma significativa, apresentando, em geral, um alto grau de concordância com os resultados experimentais. Desse modo, uma das questões fundamentais é a convergência da energia de adsorção com relação ao tamanho do cluster. No caso de sistemas metálicos, é necessário um grande número de átomos para se descrever processos de condução e transferência de carga (WHITTEN; YANG, 1996). Como consequência, o tamanho do modelo usado para representar a superfície catalisadora é definido pelo nível de acurácia desejado, tornando obrigatória a busca de um equilíbrio entre o tamanho do sistema, o nível de teoria (método de cálculo utilizado) e a qualidade dos resultados (BROADBELT; SNURR, 2000).

Na construção de modelos de clusters existem três técnicas principais – o cluster propriamente dito, no qual um número limitado de átomos é utilizada para representar a superfície metálica, mostrado na Figura 2.11(b); o modelo de cluster embebido, onde apenas uma pequena região representando o sítio ativo é tratada por métodos químico-quânticos de alto nível (Figura 2.11c), sendo essa região inserida posteriormente em um sistema mais extenso, o qual é tratado por métodos menos rigorosos (como por exemplo, métodos de mecânica molecular); e o método de folha periódica, no qual define-se uma cela unitária que representa o sistema, e que é expandida ao longo dos eixos x, y e/ou z (Figura 2.11a). Cada um apresenta vantagens e desvantagens (NEUROCK, 2003).

As técnicas de clusters embebido e de folha periódica são mais indicados quando a informação principal a ser obtida é a energia de adsorção, uma vez que permitem a obtenção de superfícies mais extensas, necessárias para simulações mais realistas e capazes de fornecer valores de energia mais confiáveis.

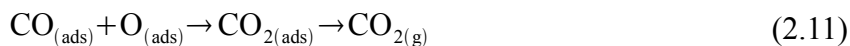
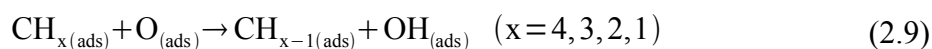


Após a construção do cluster, a modelagem de uma reação catalítica prossegue com o posicionamento da molécula sobre o sítio de adsorção. Isto normalmente é feito por tentativa e erro, posicionando-se a molécula em diferentes pontos de adsorção e em várias orientações possíveis com relação à superfície. Em seguida efetua-se a otimização do sistema, ou seja, a avaliação da curva de energia potencial, que fornece informações sobre ligações, interações de orbitais e transferência de cargas ocorrida no processo de quimissorção (RUETTE et al., 2005).

Vários estudos empregam a metodologia acima descrita, principalmente nos estudos envolvendo a adsorção (e muitas vezes a decomposição) de moléculas pequenas em superfícies metálicas. Sebetci (2006), por exemplo, empregou cálculos DFT para modelar clusters de platina e a interação desses clusters com átomos de hidrogênio. Em superfícies de

platina com face cristalina (100), Moussounda et al. (2005) analisaram a quimissorção do metano e as estabilidades relativas das diferentes geometrias de adsorção por meio de DFT.

A dissociação de metano em superfícies de metais de transição foi extensivamente estudada por Chak-tong, Ching-fai e Meng-sheng (1998, 1999), e Meng-sheng e Qian-er (1998) com base em métodos de densidade de funcional (DFT). Esses autores demonstraram não apenas a viabilidade energética da desidrogenação do metano em superfícies de metais com face (111), como também propuseram um mecanismo para a oxidação do metano (cujo produto final é o CO₂) na presença de oxigênio atômico :



Papoian, Nørskov e Hoffman (2000) realizaram estudos comparativos da quimissorção de grupos metila, etila e de hidrogênio sobre superfícies de platina com face cristalina (111), valendo-se não somente do método DFT, mas também utilizando o método de Hückel estendido. Uma das conclusões a que esses autores chegaram refere-se a uma provável interação entre o hidrogênio (de grupos metila adsorvidos) com a superfície de platina. Essa interação é acompanhada do enfraquecimento da ligação C—H e aproximação do hidrogênio à superfície, constituindo-se num fator adicional capaz de favorecer o processo de desidrogenação de grupos metila em superfícies metálicas.

Mecanismos de reações envolvendo metanol em sistemas catalíticos tem sido investigados pelo método DFT em conjunto com o uso do modelo de cluster de superfície (GOMES, 1999; WATANABE et al., 2009). A oxidação do metanol em superfícies metálicas também resulta em CO₂ como produto final, e a interação dos hidrogênios do grupo metila com os átomos metálicos superficiais também é apontada como um fator fundamental nos primeiros estágios dessa reação. Por tratar-se de uma reação relativamente complexa, produtos intermediários são formados, como por exemplo, o formaldeído, o ácido fórmico (metanal - CH₂O e ácido metanóico - HCOOH, respectivamente) e o radical metoxila. As geometrias mais estáveis para a adsorção do ácido fórmico em superfícies de platina (111) foram analisadas por Hartnig, Grimmer e Spohr (2007) pelo método DFT em sistema de folha periódica. O papel do radical metoxila como intermediário foi estudado por Gomes (1999) também por DFT.

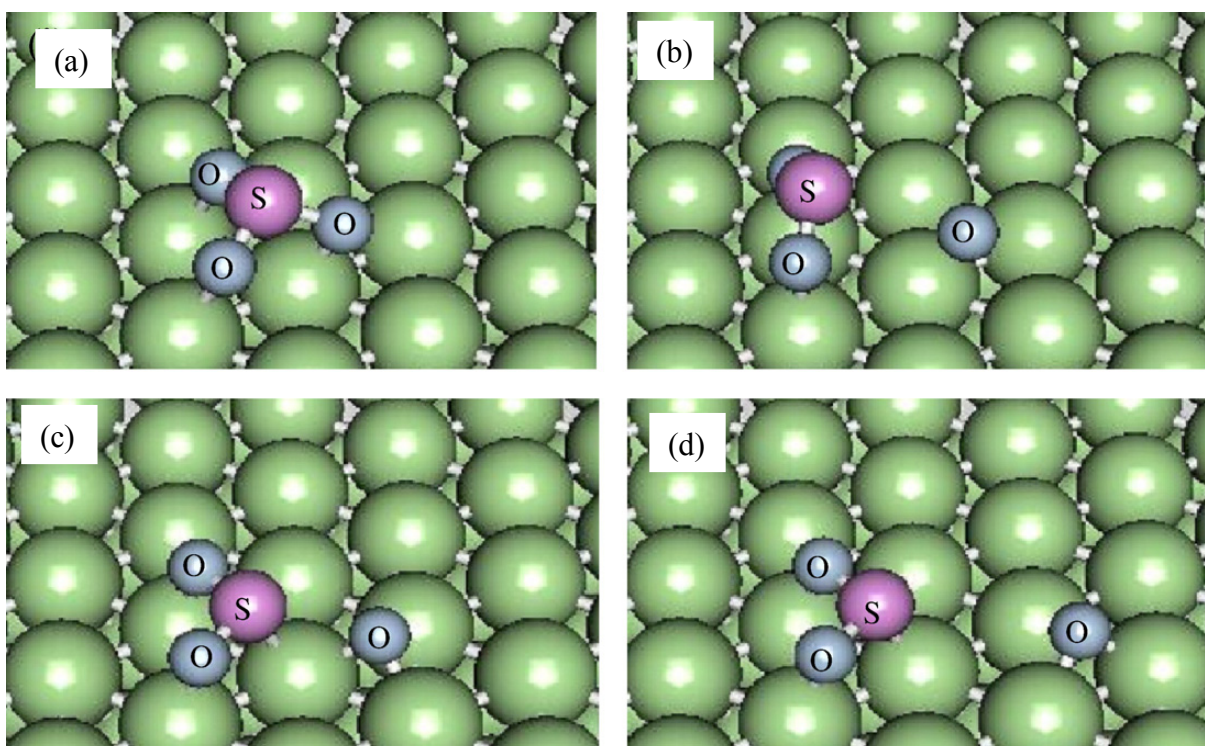


Figura 2.12 - Etapas da dissociação de SO_3 e difusão de O adsorvidos em eletrodo de Pt (111): (a) geometria de adsorção mais estável para o SO_3 ; (b) dissociação em SO_2 e O atômico; (c) formação da ligação S-Pt; (d) difusão do O atômico sobre a superfície. Fonte: Suzuki e Nakagiri (2008).

Em virtude da capacidade de envenenar a grande maioria dos catalisadores em diversas situações, as moléculas contendo enxofre (e seus modos de adsorção em superfícies metálicas) são o foco de vários estudos teóricos. Xi Lin, Schneider e Trout (2004) analisaram detalhadamente os aspectos termodinâmicos e vibracionais da adsorção de diversos óxidos de enxofre em superfícies de platina (111). As interações entre óxidos de enxofre coadsorvidos e grupos alquila (mais especificamente o propeno) em platina (111) foram estudadas por Valcárcel et al. (2004). Simulações sobre a adsorção e dissociação do grupo SO_3 em superfícies de platina (111) foram realizadas por Suzuki e Nakagiri (2008). Utilizando-se de cálculos de primeiros princípios em um sistema de folha periódica, os autores demonstraram que a dissociação de $\text{SO}_{3(\text{ads})}$ em $\text{SO}_{2(\text{ads})}$ e $\text{O}_{(\text{ads})}$ é energeticamente favorável. As geometrias de adsorção mais estáveis e o processo de dissociação podem ser visualizados na Figura 2.12.

2.4.1 Simulações de campo elétrico em sistemas catalíticos (eletrocatalise)

Os estudos anteriormente citados são referentes à sistemas catalíticos. No entanto, vários processos catalíticos heterogêneos têm lugar em ambientes eletroquímicos, dando lugar à chamada eletroquímica de superfícies (KOLB, 2002). E da mesma forma que para sistemas

catalíticos comuns, também tem-se observado, neste caso, uma colaboração crescente entre teoria e experimento.

Uma das tarefas mais importantes desse campo é o desenvolvimento de uma descrição atômica da interface sólido-líquido de modo a se obter um entendimento dos mecanismos dos processos eletroquímicos (KOLB, 2002; KOPER, 2005). Neste sentido, um dos principais pontos de contato entre as abordagens experimentais e os métodos teóricos tem sido os dados obtidos a partir de medidas de espectroscopia de infravermelho *in situ*, os quais podem fornecer informações sobre o sítio de adsorção e o modo de coordenação de moléculas em eletrodos (GARCÍA-HERNÁNDEZ et al., 2000a; ASHLEY; PONS, 1988) e superfícies metálicas em geral (HIRSCHMUGL, 2002; TRENARY, 2000).

A designação e correta identificação das bandas de absorção pode ser auxiliada pelos cálculos químico-quânticos, como exemplifica a Figura 2.13. Além disso, com os modelos teóricos, torna-se possível avaliar separadamente a influência de cada uma das características de um ambiente eletroquímico, como por exemplo, a influência do campo elétrico sobre as frequências vibracionais (o efeito Stark, que será visto em maiores detalhes na seção 2.6), o efeito do solvente ou a influência de espécies coadsorvidas (GARCÍA-HERNÁNDEZ et al., 2000a). Entre os vários estudos nesse campo, pode-se destacar o trabalho de Bagus et al. (1987), que utilizaram cálculos *ab initio* para avaliar a influência de um campo elétrico sobre

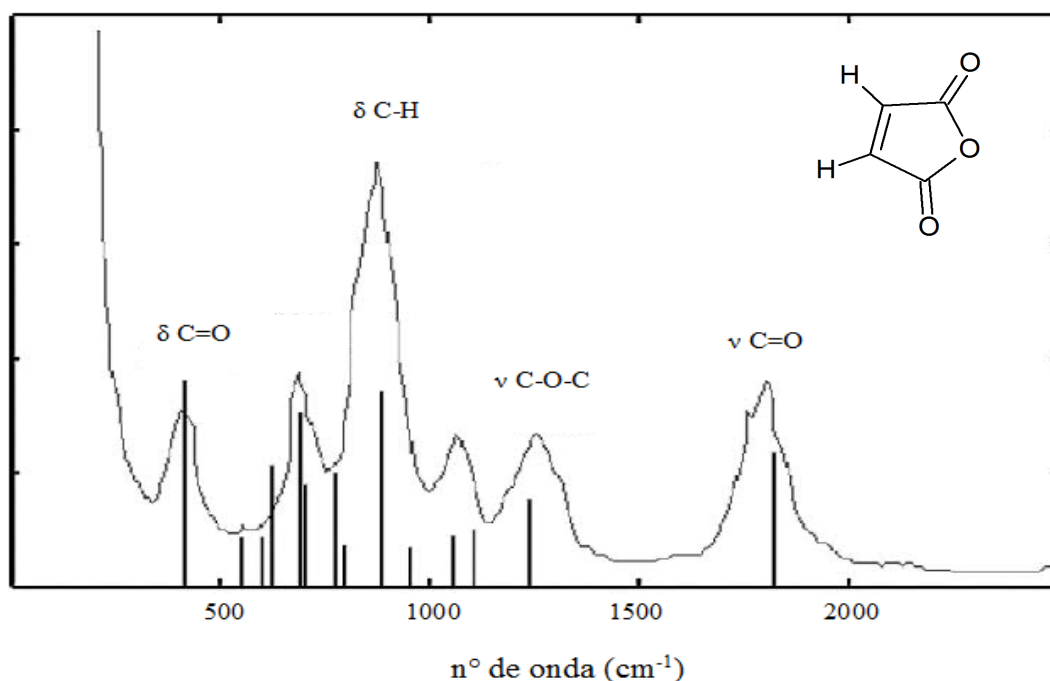


Figura 2.13 - Identificação das frequências vibracionais experimentais por meio do espectro de IV calculado via DFT (gráfico de barras) para o anidrido maleico adsorvido em superfície de Pd(111).
Fonte: Neurock (2003).

as frequências de vibração do monóxido de carbono e do íon cianeto adsorvidos em superfícies de cobre de face cristalina (100). Ferré e Niemantsverdriet (2008) investigaram as energias para diferentes geometrias de adsorção do CO em platina (111) em função do campo elétrico aplicado. Também fizeram comparações entre os seus resultados obtidos com a técnica da folha periódica e resultados de trabalhos realizados com o modelo de cluster. Unindo cálculos químico-quânticos com a interpretação de espectros de infravermelho, Wasileski, Weaver e Koper (2001a, 2001b), analisaram diversos modos de adsorção de CO em superfícies de platina (111) eletricamente carregadas. García-Hernández et al. (2000a) realizaram estudos *ab initio* sobre a interpretação de espectros de infravermelho do ânion carbonato adsorvido em um cluster de platina de face cristalina (111) e submetido a um campo elétrico externo.

2.4.2 Interação das moléculas de H₂O com superfícies metálicas e espécies adsorvidas

Um dos fatores mais importantes em um sistema eletroquímico e/ou eletrocatalítico, é a influência da água nos processos que acontecem na interface eletrodo-solvente. Diversos trabalhos tem-se utilizado de métodos de modelagem molecular para elucidar, em nível microscópico, os processos de adsorção e/ou decomposição da água em eletrodos metálicos. Entre tais estudos pode-se citar Ohwaki, Kamegai e Yamashita (2001), e Blanco e Orts (2008), que investigaram a influência de um campo elétrico externo sobre a adsorção, a transferência de cargas e os estados vibracionais das moléculas de água em eletrodos de platina de faces cristalinas (111) e (100), por meio de DFT.

Uma característica importante das interfaces metal-solução diz respeito a organização das moléculas próximas a superfície, na dupla camada elétrica. A interação das moléculas de água com a superfície metálica sob um campo elétrico resulta em padrões de adsorção nos quais as moléculas de água assumem geometrias específicas. Tais padrões foram identificados experimentalmente por Iwasita e Xinghua (1996) em superfícies de platina (111) e por Ataka, Yotsuyanagi e Osawa (1996) em superfície de ouro (111). A organização das moléculas de água em relação à superfície metálica está estreitamente relacionada à intensidade do campo elétrico presente no meio. Em potenciais abaixo de 0,35 V, as moléculas de água organizam-se de modo que os átomos de hidrogênio fiquem direcionados para a superfície. Em valores próximos (ou acima) de 0,35 V, ocorre uma inversão dessa geometria: os átomos de oxigênio apontam para a superfície, enquanto os hidrogênios ficam direcionados para cima (IWASITA; XINGHUA, 1996). Esse modo de adsorção dá

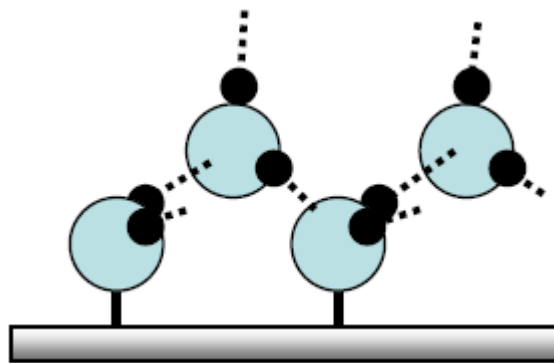


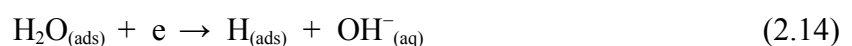
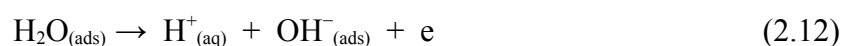
Figura 2.14 - Estrutura ordenada de moléculas de água ("ice-like") adsorvidas em superfície metálica. As linhas pontilhadas representam a formação de ligações de hidrogênio com a segunda camada de água. Fonte: Farias, Tremiliosi Filho e Camara (2009), Ataka, Yotsuyanagi e Osawa (1996).

origem a uma estrutura altamente organizada (denominada "*ice-like*"), com as moléculas adsorvidas formando ligações de hidrogênio entre si e com as moléculas situadas na camada seguinte. Esse modelo está representado na Figura 2.14.

Essa mudança no padrão de adsorção das moléculas de água que ocorre no potencial de 0,35 V (vs. RHE) levou Iwasita e Xinghua (1996) à conclusão de que esse valor corresponde ao potencial de carga zero para o eletrodo de platina (111).

Embora a formação dessa estrutura seja ainda um assunto em aberto, a variação na intensidade da interação das moléculas de água com a superfície do eletrodo está na base das etapas iniciais de formação dos precursores oxigenados da água, os quais são essenciais para a eletrocatalise e a oxidação de vários compostos (FARIAS; TREMILOSI FILHO; CAMARA, 2009). Esses precursores são formados com a decomposição das moléculas de água em ambientes eletroquímicos.

As evidências da decomposição das moléculas de água em eletrodos metálicos quando submetidos a campos elétricos intensos foram detalhadamente revisadas por Taylor e Neurock (2005) e também por Clay e Hodgson (2005). Em superfícies de metais de transição, Taylor e Neurock (2005) propõem o seguinte conjunto de reações:



que foram modeladas por vários autores e em diferentes níveis de teoria (TAYLOR;

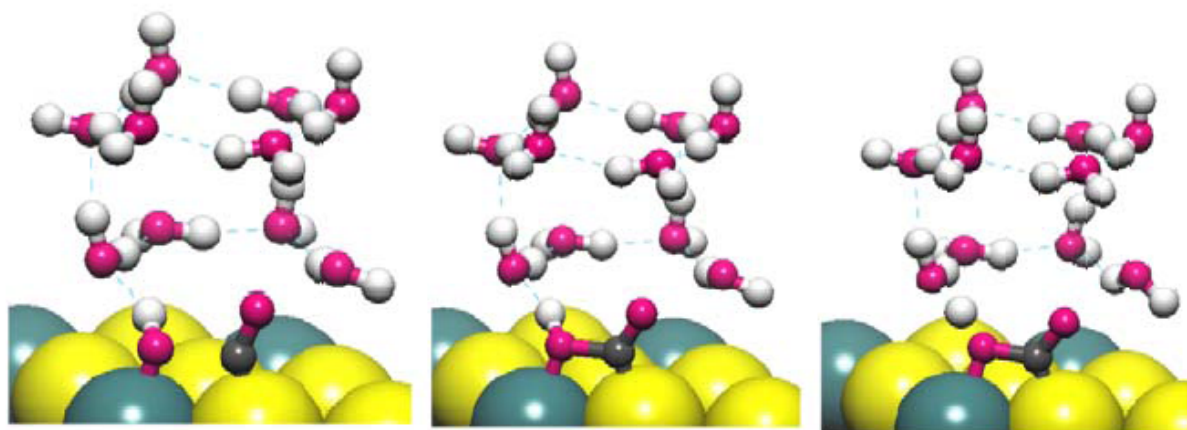


Figura 2.15 - Oxidação de $\text{CO}_{(\text{ads})}$ por produtos da dissociação da água sobre a superfície de $\text{Pt}_2\text{Mo}(111)$. À esquerda: estado de transição para a formação de COOH a partir de $\text{OH}^-_{(\text{ads})}$ e $\text{CO}_{(\text{ads})}$ vicinais. Centro: estado intermediário do COOH . À direita: estado de transição para a formação de $\text{CO}_2 + \text{H}$. Código de cores: esferas vermelhas - O; esferas brancas - H; esferas cinzas - C; esferas amarelas - Pt; esferas azuis - Mo. Fonte: Wang, Hammer (2006).

NEUROCK, 2005). A ocorrência de uma ou mais dessas reações pode ocasionar a oxidação de espécies adsorvidas. Wang e Hammer (2006), por exemplo, investigaram a oxidação de CO a CO_2 pelos produtos da dissociação da água (no caso, o $\text{OH}^-_{(\text{ads})}$) em superfície de $\text{Pt}_2\text{Mo}(111)$. Segundo os autores desse estudo, a formação de CO_2 por esse processo gera a espécie $\text{COOH}_{(\text{ads})}$ como intermediário e é energeticamente favorável na superfície em questão. A Figura 2.15 mostra os modelos utilizados na simulação desse mecanismo. Esses resultados são apoiados pelos estudos teóricos realizados por Janik e Neurock (2007).

O ácido metanóico (HCOOH) como intermediário da formação de CO_2 sobre superfícies de platina (111) também foi estudado por Hartnig, Grimminger e Spohr (2007). Neste trabalho também foi investigada a influência das moléculas de água em conjunto com um campo elétrico externo nas geometrias de adsorção daquele ácido.

Outro ácido que também recebe atenção por parte de autores teóricos é o ácido etanóico (ou ácido acético). A adsorção desse ácido e de seu ânion em paládio (111) foi objeto de investigação de Desai, Pallassana e Neurock (2001). Utilizando o método DFT em um sistema de folha periódica, os autores avaliaram as energias de adsorção de várias configurações possíveis para um sistema contendo várias moléculas de água. Segundo esse estudo, a solvatação das moléculas do ânion acetato pelas moléculas de água estabiliza termodinamicamente a adsorção do primeiro.

2.5 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

A espectroscopia é a análise da radiação eletromagnética emitida, absorvida ou espalhada pelas moléculas. Na espectroscopia de infravermelho, o processo primário é de absorção, por parte da matéria, de fótons com frequência entre 10^{13} e 10^{14} Hz, o que corresponde à faixa infravermelha da radiação eletromagnética. Esse tipo de radiação converte-se, quando absorvida por uma molécula, em energia de vibração molecular.

Em uma molécula isolada, a energia potencial proveniente das ligações químicas varia com a separação nuclear. Devido a restrições impostas pela mecânica quântica, somente certos estados vibracionais, com energias discretas, podem existir. Estes estados vibracionais permitidos pela mecânica quântica são definidos pelas chamadas *regras de seleção*. A regra de seleção geral para a espectroscopia de infravermelho afirma que o momento de dipolo elétrico da molécula deve mudar durante a vibração. Desse modo, somente as vibrações que levam à alteração rítmica do momento de dipolo da molécula são observadas no espectro de infravermelho.

O processo de absorção de energia é quantizado, sendo que a energia de um fóton emitido ou absorvido, e portanto a frequência ν , da radiação emitida ou absorvida, é dada pela condição de frequência de Bohr:

$$h\nu = |E_1 - E_2| \quad (2.15)$$

Em (2.15), E_1 e E_2 são as energias dos dois estados entre os quais ocorre a transição e h é a constante de Planck. Os níveis de energia vibracionais para dois átomos de massas m_A e m_B , unidos por uma ligação de constante de força k , são definidos como:

$$E_\theta = \left(\theta + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad \text{com } \theta = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (2.16)$$

$$\text{onde } \nu = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{sendo } \mu = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B} \quad (2.17)$$

Na equação (2.16), a quantidade $h\nu$ especifica os níveis de energia de um oscilador harmônico, que assume determinado valor para cada número quântico θ (teta). A separação desses níveis está representada no diagrama da Figura 2.16. Na equação (2.17), tem-se a

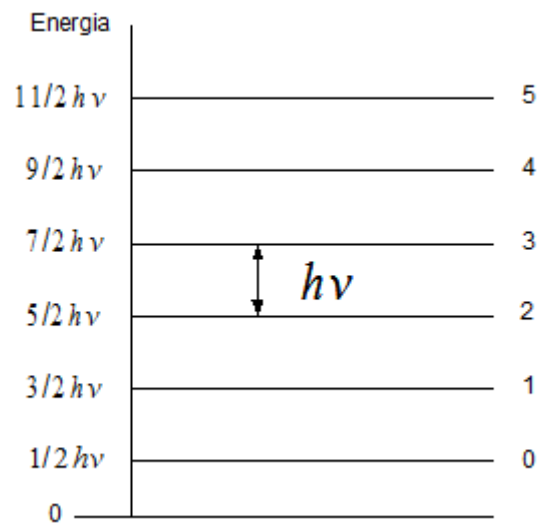


Figura 2.16 - Níveis iniciais de energia de um oscilador harmônico. O número quântico θ varia de zero a infinito e os níveis de energia são uniformemente espaçados, com separação igual a $h\nu$.

aplicação da lei de Hooke na estimativa do valor de frequência vibracional para uma molécula diatômica simples. A quantidade μ (μ) é chamada massa efetiva da molécula. Já a constante de força k , pode ser vista como uma medida da rigidez da ligação. Ela está relacionada com propriedades como ordem e energia de ligação. Também relaciona-se à frequência de absorção, cujo valor equivale à raiz quadrada da constante de força. Desse modo, a frequência das vibrações aumenta com o aumento da energia de ligação.

Embora o processo de absorção e emissão de energia seja quantizado, o espectro vibracional aparece como uma série de bandas em vez de linhas, porque cada mudança de nível de energia vibracional corresponde a uma série de mudanças de níveis de energia rotacional (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005). Além disso, ocorre a contribuição do efeito Doppler, no qual se observa uma aparente mudança na frequência da radiação para moléculas com um componente de velocidade em direção ao ponto de observação. Como as moléculas apresentam diferentes valores de velocidade, o valor da radiação detectada apresenta-se menos precisa. Isso resulta, no espectro, em bandas de larguras variáveis (LEVINE, 1975).

As posições das bandas num espectro de infravermelho são apresentadas geralmente em número de ondas, $\bar{\nu}$ (nu barrado), cuja unidade é o centímetro recíproco (cm^{-1}). Esta unidade é diretamente proporcional à energia de vibração. O número de onda é o inverso do comprimento de onda λ (λ), e está relacionado à frequência do seguinte modo:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (2.18)$$

sendo c a velocidade da luz no vácuo (em cm/s).

As bandas de vibração-rotação utilizadas para a identificação da frequência (ou comprimentos de onda) de uma absorção específica, ocorrem normalmente entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} , e dependem das massas relativas dos átomos, das constantes de forças das ligações e da geometria dos átomos.

As intensidade das bandas podem ser expressas como transmitância (T) ou absorbância (A) (também chamada absorvância). A transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante que nela incide. Já a absorbância é o logaritmo decimal do inverso da transmitância, ou seja, $A = \log_{10} (1/T)$. A Figura 2.17 traz exemplos de cada um desses espectros.

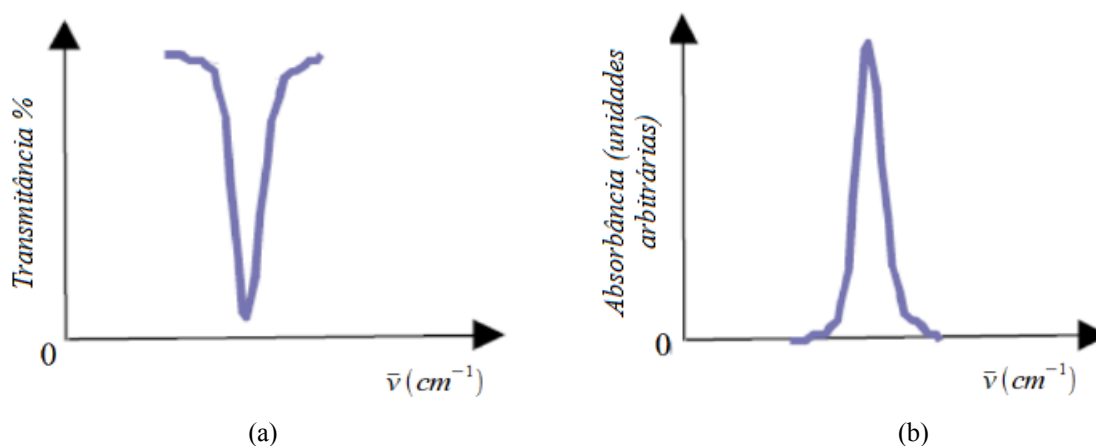


Figura 2.17 - Bandas de absorção no infravermelho representadas como: (a) transmitância vs. frequência (em n° de onda); (b) absorbância vs. frequência (em n° de onda). Adaptado de Hirschmugl (2002).

2.5.1 Tipos de vibrações moleculares

Os diferentes modos de vibração de uma molécula dependem, em princípio, dos graus de liberdade que esta possui. O número total de graus de liberdade de uma molécula é igual ao número total de graus de liberdade de seus átomos considerados individualmente. Cada átomo tem três graus de liberdade, correspondentes às coordenadas x , y e z do sistema cartesiano, as quais são necessárias para descrever suas posições relativas aos demais átomos da molécula. Desse modo, uma molécula com n átomos terá $3n$ graus de liberdade. No caso de moléculas não-lineares, três dos graus de liberdade descrevem a rotação das moléculas e os

outros três o movimento de translação. Os demais $3n - 6$ graus de liberdade correspondem às vibrações fundamentais. Para as moléculas lineares, tem-se $3n - 5$ graus de liberdades vibracionais, já que apenas dois graus de liberdade são necessários para descrever a rotação molecular (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005).

No entanto, devido a vários fatores, o número teórico de vibrações raramente é observado. Dentre estes fatores, pode-se citar: a possibilidade de ocorrência de vibrações combinadas, a ocorrência de vibrações de intensidade muito fraca para serem observadas, vibrações próximas que acabam se aglutinando, ocorrência de bandas degeneradas e modos de vibrações que não provocam alteração no momento dipolar da molécula (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005).

As vibrações moleculares levam a dois tipos principais de deformações moleculares: a deformação axial (ν) e a deformação angular (δ). A deformação axial é um movimento rítmico ao longo do eixo de ligação de modo que a distância interatômica aumente ou diminua. A deformação angular pode, por sua vez, consistir de uma mudança no ângulo de ligação entre ligantes com um átomo em comum ou do movimento dos átomos de um grupo com relação a outro grupo.

As deformações podem ser simétricas ou assimétricas. De acordo com o número de átomos e a geometria da molécula, pode-se observar diversas variações dessas deformações. Por exemplo, para uma molécula triatômica não-linear como a água, haverá três tipos de deformações ($3 \cdot 3 - 6 = 3$), sendo uma delas a deformação angular simétrica no plano (δ_s), e as duas outras deformações axiais - uma simétrica (ν_s), e outra assimétrica (ν_{as}). Essas deformações estão representadas na Figura 2.18.

Algumas moléculas podem apresentar vibrações que correspondem a variações da deformação angular simétrica no plano (δ_s). Alguns exemplos são: a deformação angular simétrica fora do plano (ω) (também chamada *balanço*); a deformação angular assimétrica

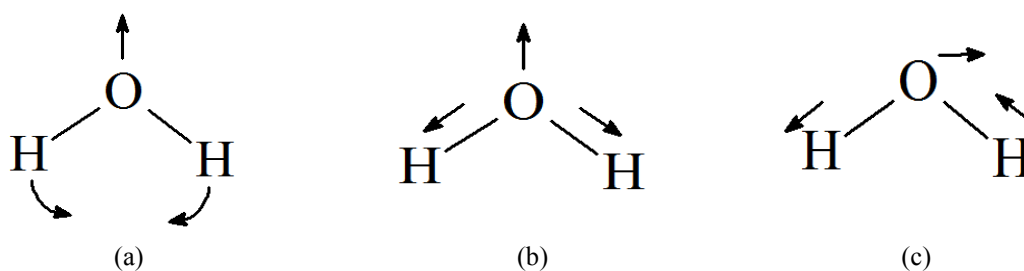


Figura 2.18 - Modos de deformações para uma molécula de H_2O : (a) deformação angular simétrica no plano (δ_s), que ocorre em 1596 cm^{-1} ; (b) deformação axial simétrica (ν_s), que aparece normalmente em 3652 cm^{-1} ; (c) deformação axial assimétrica (ν_{as}), em 3756 cm^{-1} . As setas indicam o sentido da movimentação dos átomos. (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005)

fora do plano (τ) (ou *menção*); e a deformação angular assimétrica no plano (ρ) (*torcedura*). Tais deformações estão exemplificadas na Figura 2.19.

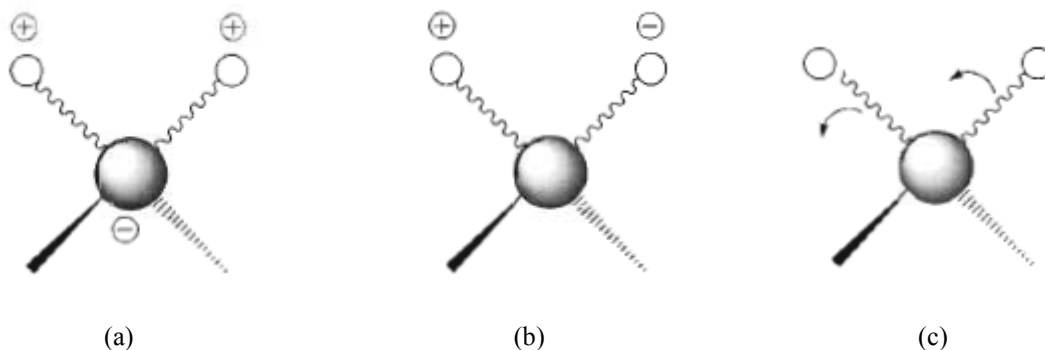


Figura 2.19 - Alguns modos vibracionais possíveis para o grupo CH_2 . Os sinais + e - indicam, respectivamente, um movimento acima do plano da página e abaixo desse plano. (a) deformação angular simétrica fora do plano (ωCH_2); (b) deformação angular assimétrica fora do plano (τCH_2); (c) deformação angular assimétrica no plano (ρCH_2). (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005)

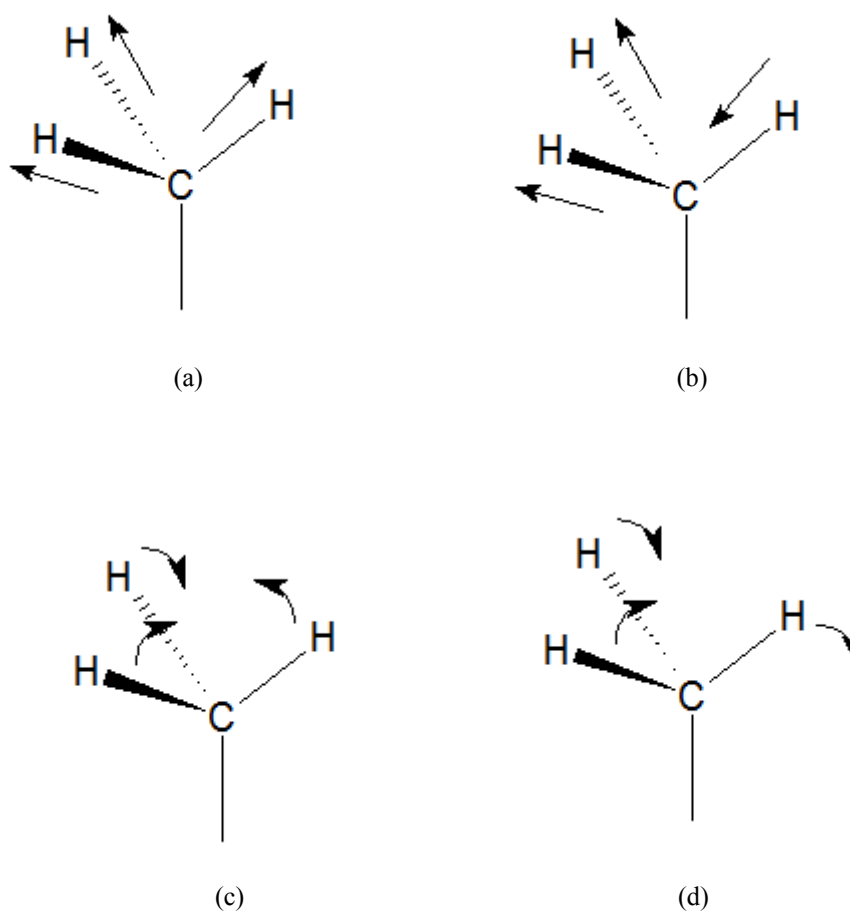


Figura 2.20 - Modos de vibração para o grupo CH_3 : (a) Deformação axial simétrica ($\nu_s \text{CH}_3$); (b) deformação axial assimétrica ($\nu_{as} \text{CH}_3$); (c) deformação angular simétrica ($\delta_s \text{CH}_3$), conhecido como "guarda-chuva"; (d) deformação angular assimétrica ($\delta_{as} \text{CH}_3$).

2.5.2 Tipos de vibrações para o grupo metila

A Figura 2.20 mostra os modos de vibrações possíveis para o grupo metila, CH_3 . O grupo metila sofre deformação axial simétrica ($\nu_s \text{CH}_3$) das ligações C–H ao absorver a radiação infravermelha. Essa deformação aparece, em um espectro, na região próxima 2872 cm^{-1} , e é causada pelo estiramento e contração em fase das três ligações C–H. A deformação axial assimétrica ($\nu_{as} \text{CH}_3$) ocorre em 2962 cm^{-1} , no qual duas ligações C–H se estendem enquanto a terceira se contrai.

Já a deformação angular simétrica ($\delta_s \text{CH}_3$) ocorre próxima a 1375 cm^{-1} (na maioria dos hidrocarbonetos) e envolve a vibração em fase das ligações C–H, que se movem como as pétalas de uma flor que se abre e se fecha. Esse modo de vibração também é conhecido como modo "guarda-chuva" de deformação. Na deformação angular assimétrica ($\delta_{as} \text{CH}_3$), uma das ligações C–H vibra fora de fase com relação às outras duas.

2.5.3 Aplicação da espectroscopia de infravermelho no estudo de espécies adsorvidas

De acordo com Trenary (2000), a espectroscopia de infravermelho é uma das poucas técnicas capazes de fornecer informações sobre a estrutura molecular de adsorvatos sobre uma superfície sólida. Dependendo de suas particularidades, a espectroscopia de infravermelho pode ser designada por vários acrônimos na língua inglesa: IRRS (espectroscopia de reflexão de infravermelho), RAIRS (espectroscopia de absorção-reflexão de infravermelho) ou FTIR (espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier).

Até meados de 1980, as técnicas acima citadas eram restritas, na Química de Superfícies, ao estudo das vibrações da ligação C–O no monóxido de carbono quimissorvido em metais. A partir dessa época, no entanto, o desenvolvimento das técnicas instrumentais possibilitou a ampliação do emprego da espectroscopia de infravermelho ao estudo de espécies com um maior número de átomos (TRENARY, 2000). A Figura 2.21, por exemplo, ilustra a aplicação da RAIRS no estudo de fragmentos de etileno (chamados de etilidino) quimissorvidos em uma superfície monocristalina de platina.

As técnicas de espectroscopia de infravermelho são também largamente utilizadas na caracterização da adsorção de espécies moleculares em superfícies metálicas monocristalinas em ambientes eletroquímicos (TRENARY, 2000). A aplicação da espectroscopia de absorção-reflexão de infravermelho apresenta, no entanto, muitas limitações quando a espécie de interesse encontra-se em uma solução cujo solvente também absorva a radiação

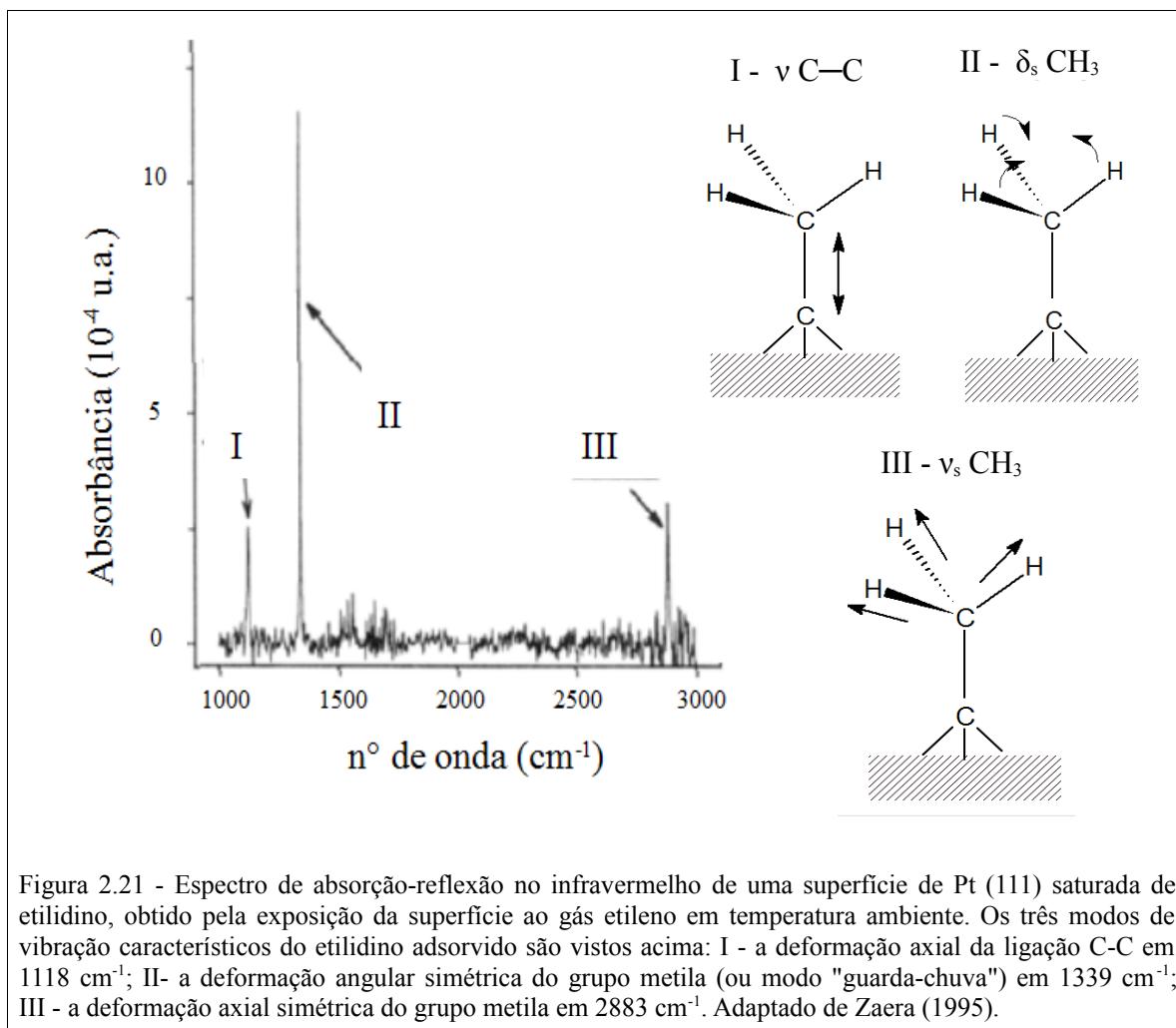


Figura 2.21 - Espectro de absorção-reflexão no infravermelho de uma superfície de Pt (111) saturada de etilidino, obtido pela exposição da superfície ao gás etileno em temperatura ambiente. Os três modos de vibração característicos do etilidino adsorvido são vistos acima: I - a deformação axial da ligação C-C em 1118 cm^{-1} ; II- a deformação angular simétrica do grupo metila (ou modo "guarda-chuva") em 1339 cm^{-1} ; III - a deformação axial simétrica do grupo metila em 2883 cm^{-1} . Adaptado de Zaera (1995).

infravermelha. Um meio de se contornar este problema é por meio da utilização de um modulador de polarização acoplado ao equipamento. Esse modulador fornece as chamadas radiações p-polarizada e s-polarizada. A próxima seção descreve com mais detalhes a natureza de cada uma dessas radiações, bem como o seu emprego na diferenciação de espécies adsorvidas daquelas em solução.

2.5.3.1 A radiação plano-polarizada

A radiação eletromagnética na faixa do infravermelho exibe propriedades especiais de reflexão nas superfícies metálicas, tornando possível a obtenção de informações relacionadas à orientação de espécies moleculares em interfaces (ASHLEY; PONS, 1988). Tal fato baseia-se no comportamento ondulatório da radiação eletromagnética, que apresenta dois campos oscilantes: o campo elétrico e o campo magnético. Na espectroscopia emprega-se a

radiação plano polarizada que, diferentemente da radiação natural (luz visível), apresenta o campo elétrico oscilando em um único plano. A Figura 2.22 descreve esse tipo de radiação, onde o campo elétrico E_0 e o campo magnético B_0 são perpendiculares entre si e variam senoidalmente com um comprimento de onda e uma frequência específicas.

De acordo com o plano de incidência da radiação infravermelha plano polarizada sobre uma superfície metálica, podemos classificá-la como radiação (ou luz) s-polarizada ou como radiação (ou luz) p-polarizada. A Figura 2.23 esquematiza ambas as situações.

A luz s-polarizada é aquela que apresenta o vetor campo elétrico perpendicular ao plano de incidência sobre a superfície metálica. Ao ser refletida pela superfície, a luz s-polarizada sofre uma mudança de fase de aproximadamente 180° em relação ao ângulo de incidência, dando origem a uma onda com um nó próximo à superfície metálica.

Já a luz p-polarizada apresenta o vetor campo elétrico orientado paralelamente ao plano de incidência. Quando refletida por uma superfície metálica, sofre uma mudança de fase que depende do ângulo de incidência. Se esse ângulo for igual, ou próximo, a 90° , a mudança de fase também será de aproximadamente 90° , fornecendo uma onda que será a resultante da interação da luz incidente com a luz refletida. Tal onda apresenta uma amplitude mensurável próxima à superfície metálica.

Das duas espécies de luz plano polarizada, apenas a luz p-polarizada é capaz de fornecer informações sobre espécies adsorvidas (ASHLEY; PONS, 1988). Tal fato ocorre em virtude da chamada *regra de seleção em superfícies*, que estabelece a forma pela qual o

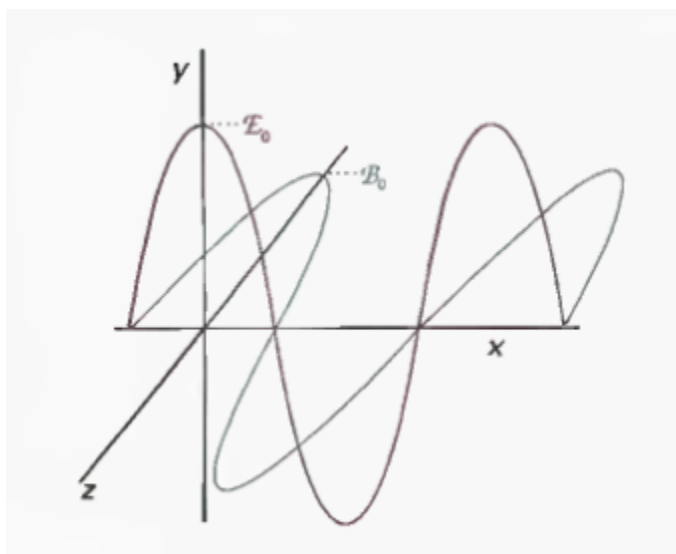
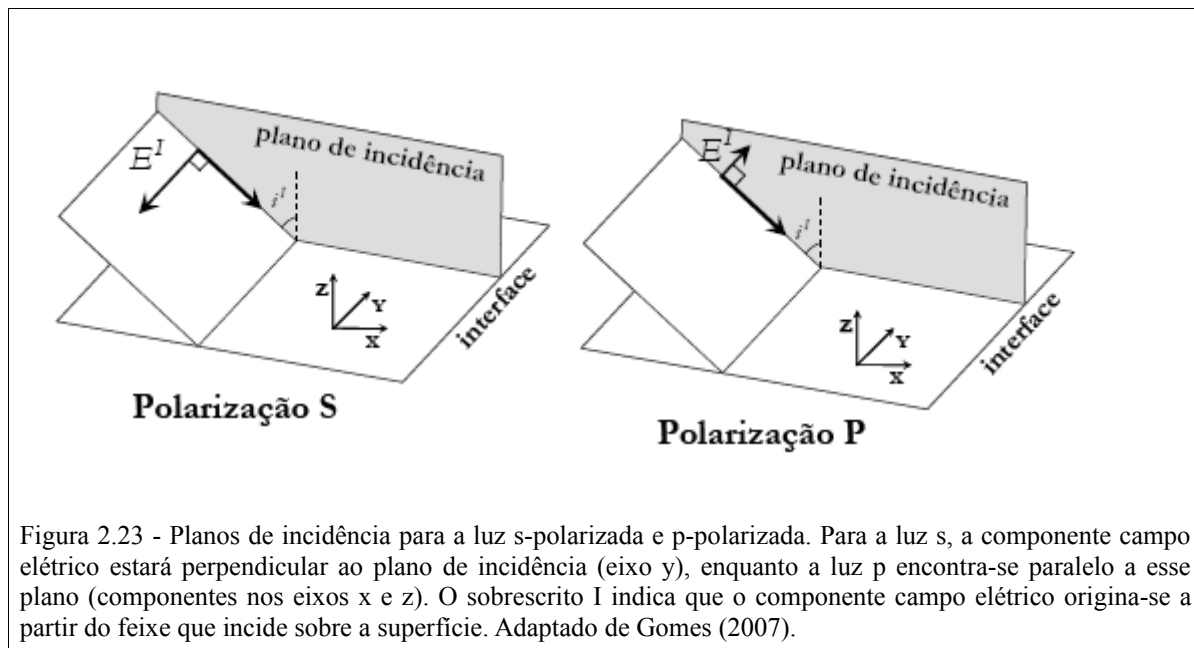


Figura 2.22 - Onda de radiação eletromagnética plano polarizada, que consiste em um campo elétrico E_0 e um campo magnético B_0 perpendiculares à direção de propagação (eixo x) e perpendiculares entre si. (ATKINS; PAULA, 2006)



momento dipolar das espécies presentes em uma interface interage com o vetor campo elétrico da radiação plano polarizada.

Segundo a regra de seleção em superfícies, a máxima absorção de radiação plano polarizada por um oscilador (neste caso, a molécula adsorvida) ocorre quando a componente do momento dipolar desse oscilador encontra-se na mesma direção da luz p-polarizada incidente. Desse modo, uma parcela maior da componente campo elétrico estará perpendicular à superfície do eletrodo, e os osciladores com momento dipolar perpendiculares à superfície terão uma maior probabilidade de absorção de radiação em relação àqueles osciladores que estiverem com um momento dipolar paralelo à superfície. Através dessa regra de seleção, é possível obter informações sobre a orientação molecular de uma espécie sobre o eletrodo simplesmente analisando-se as intensidades relativas das bandas no espectro (ASHLEY; PONS, 1988).

Experimentalmente, as informações necessárias para se diferenciar as espécies adsorvidas das espécies em solução são obtidas através da polarização da radiação infravermelha em um potencial de eletrodo previamente fixado e medindo-se a diferença entre o espectro proveniente da luz p-polarizada e o espectro proveniente da luz s-polarizada (ou simplesmente, filtrando-se a luz s-polarizada, já que a mesma não fornece nenhuma informação sobre espécies adsorvidas) (ASHLEY; PONS, 1988). Essa técnica tem sido empregada nos estudos relacionados à catálise, nos quais existe um grande interesse em espectros de sistemas submetidos a condições altamente reativas, como altas pressões, temperaturas elevadas (TRENARY, 2000) ou potenciais elétricos (GARCIA, 1997).

2.6 O EFEITO STARK VIBRACIONAL

O espectro de energia de átomos e moléculas pode ser alterado quando os mesmos são submetidos a um campo elétrico uniforme. Este fenômeno é chamado, atualmente, de *efeito Stark*, e foi descoberto pelo físico alemão Johannes Stark em 1913. Em 1919, Stark recebeu o Prêmio Nobel de Física por essa descoberta.

Os primeiros estudos teóricos do efeito Stark foram realizados por Epstein e Schwarzschild em 1916, com o auxílio das teorias quânticas de Bohr e de Sommerfeld para o átomo de hidrogênio. Com isso foram capazes de explicar os dados experimentais da época para o caso de uma faixa específica de campo elétrico E ($E < 3,5 \cdot 10^8$ V/cm) e descrever a modificação da natureza de um espectro pela aplicação de um campo elétrico e a consequente transformação dos níveis discretos do espectro em níveis contínuos (SOUZA; COIMBRA, 2004).

Em 1926, na tentativa de entender o efeito Stark à luz da moderna teoria quântica, Schrödinger, imediatamente após propor sua equação de função de onda (equação 2.1), percebeu que o acréscimo de um termo adicional ao Hamiltoniano (equação 2.2) do átomo de hidrogênio deveria produzir pequenas alterações nos níveis discretos de energia (SOUZA; COIMBRA, 2004). Esse termo é o operador momento dipolar elétrico, $\hat{\mu}$, obtido pela somatória das cargas Q_i situadas no sistema cartesiano:

$$\hat{\mu}_x = \sum_i Q_i x_i \quad \hat{\mu}_y = \sum_i Q_i y_i \quad \hat{\mu}_z = \sum_i Q_i z_i \quad (2.19)$$

Esse tratamento matemático proposto por Schrödinger deu origem a teoria da perturbação, que é capaz de lidar com sistemas complexos a partir de sistemas simples já conhecidos (LEVINE, 2000).

Experimentalmente, em relação à fonte da perturbação, várias possibilidades podem ser mencionadas: a simples aplicação de um campo elétrico externo, bem como a presença de cargas pontuais ao redor da molécula. Pode ainda ser originária da quimissorção da molécula em uma superfície metálica ou do fato da molécula se encontrar aprisionada em uma cavidade química (em um clatrato⁶ ou uma zeólita⁷, por exemplo). Essa variedade de situações permite que o efeito Stark apresente um rico campo de explorações, tanto do ponto de vista teórico

6 Composto em forma de gaiola no qual átomos ou moléculas são retidos em um espaço formado entre átomos ligados covalentemente.

7 Aluminossilicatos com uma estrutura aberta e porosa, utilizados muitas vezes como catalisador.

quanto experimental (BISHOP, 1993).

Em termos teóricos, um campo elétrico age sobre um sistema quântico distorcendo a sua função de onda e produzindo um momento dipolar elétrico induzido. Esse momento dipolar induzido, μ_{ind} , está relacionado ao campo elétrico aplicado (E) por:

$$\mu_{ind} = \alpha E \quad (2.20)$$

onde α é a polarizabilidade do átomo ou molécula. Quanto maior a polarizabilidade de uma molécula, maior será a distorção causada por um campo elétrico. Embora muitas vezes a polarizabilidade dependa da direção da molécula em relação ao campo elétrico, o valor de α pode ser apresentado em magnitudes escalares ao invés de quantidades vetoriais. Com isso, o tratamento de dados torna-se mais simples (ATKINS; PAULA, 2006).

A polarizabilidade de uma molécula está relacionada, por sua vez, à polarizabilidade volumar (α'). Essa propriedade é similar, em ordem de grandeza, ao volume molecular (ou seja, cerca de 10^{-30} m^3 ou $1 \text{ \AA}^3$) e é dada pela equação:

$$\alpha' = \frac{\alpha}{4 \pi \epsilon_0} \quad (2.21)$$

em que ϵ_0 representa a permissividade do vácuo.

Por causa do intenso efeito sobre o momento dipolar de átomos e moléculas, um campo elétrico E pode perturbar a vibração de uma molécula e consequentemente alterar o seu espectro de infravermelho. Nestes casos tem-se o efeito Stark vibracional (BISHOP, 1993). As alterações causadas pelo campo na frequência ou intensidade de uma dada transição vibracional fundamental são experimentalmente representadas pela taxa de variação Stark (Δ_{stark}) que é simplesmente a primeira derivada da frequência vibracional (ν) em relação à intensidade do campo elétrico externo (E) (BISHOP, 1993; GARCÍA-HERNÁNDEZ et al., 2000b):

$$\Delta_{stark} = \frac{d \nu}{dE} \quad (2.22)$$

A variação da frequência vibracional de moléculas livres em função de um campo elétrico externo tem sido investigado detalhadamente em vários níveis de teoria. Dalosto,

Vanderkooi e Sharp (2004), por exemplo, empregaram o método DFT, com funções de base híbridas B3LYP/TZV e B3LYP/6-311++G(2d,2p) no estudo do efeito Stark para os grupos CO, CN e NO⁺. Os resultados foram utilizados na elucidação dos espectros de proteínas nas quais esses grupos estão presentes, fornecendo valiosas informações sobre o ambiente químico desses grupos e sobre as interações eletrostáticas entre as diversas regiões em uma proteína.

Em estudo realizado por Andres et al. (1994), foram calculadas, para o CO₂ submetido a um campo elétrico, diversas propriedades moleculares e elétricas a partir de métodos *ab initio*. Entre essas propriedades destacam-se: a variação do momento dipolar e das frequências vibracionais em razão da intensidade do campo aplicado, variação nos comprimentos e ângulos de ligações e a taxa de variação Stark.

2.6.1 O efeito Stark vibracional em espécies adsorvidas

Nos estudos envolvendo a quimissorção de adsorvatos em superfícies metálicas, os trabalhos teóricos utilizam quase invariavelmente o modelo de cluster de superfícies. Por exemplo, Bagus et al. (1987) empregaram um modelo de cluster em cálculos *ab initio* para estudar o efeito de um campo elétrico sobre a frequência vibracional de CO e CN⁻ adsorvidos em Cu(100). Esse estudo mostrou que os efeitos induzidos pelo campo elétrico, mesmo sendo de natureza eletrostática, estavam relacionados a muitas propriedades químicas, como o comprimento de ligação entre o adsorvato e o átomo metálico. Cada espécie estudada foi afetada de modo diverso pelo campo elétrico, revelando que o tipo e a intensidade da interação adsorvato-superfície exercem um importante papel no cálculo do efeito Stark vibracional. De acordo com Bagus et al. (1987), o fenômeno de doação/retrodoação eletrônica é preponderante para o entendimento das diferenças de comportamento entre essas duas espécies quando adsorvidas.

Uma outra influência sobre o efeito Stark vibracional está relacionada à presença de espécies coadsorvidas em uma superfície metálica. Segundo Pacchioni e Bagus (1989), espécies coadsorvidas eletricamente carregadas apresentam o efeito de intensificar ou de inibir a frequência vibracional do CO quando este se encontra quimissorvido em superfícies de metais de transição. Como se trata de um efeito puramente eletrostático, a intensificação ou a inibição da frequência depende apenas do sinal da carga elétrica da espécie coadsorvida (PACCHIONI; BAGUS, 1989).

Além da presença de espécies coadsorvidas, o grau de recobrimento da superfície

metálica pelo adsorvato é um fator importante na mudança da frequência vibracional de moléculas adsorvidas. Persson e Ryberg (1981) demonstraram que moléculas de CO adsorvidas em Cu(100) interagem entre si por meio de seus momentos de dipolo (fenômeno esse denominado algumas vezes de acoplamento dipolo-dipolo). Essa interação, mesmo na ausência de qualquer campo elétrico externo, provoca mudanças nas frequências vibracionais do CO. Ao comparar dados experimentais com modelos teóricos, os autores concluíram que essa interação (ou oscilação) dipolo-dipolo é capaz de alterar as frequências de vibração do CO, e que a intensidade dessa alteração depende da quantidade de moléculas adsorvidas na superfície metálica.

Mais recentemente, Ferre e Niemantsverdriet (2008) empregaram o método DFT no cálculo da taxa de variação Stark para sistemas CO-Pt(111) e investigaram a relação entre esta propriedade e o grau de recobrimento da superfície pelas moléculas de CO. Este trabalho aponta para uma relação linear entre a taxa de variação Stark e o grau de recobrimento da superfície: quanto maior o recobrimento, menor é o valor assumido pela taxa de variação Stark.

Como quase todos esses estudos aplicam o modelo de cluster de superfícies, uma questão pertinente que pode ser levantada está relacionada à influência que o tamanho do cluster utilizado tem sobre as propriedades moleculares calculadas. No entanto, segundo García-Hernández et al. (2000b), tal influência é pouco visível, a não ser para clusters de tamanho muito reduzido (com até quatro átomos). Em estudo sobre a adsorção de CO e OH⁻ em clusters de platina com face (111) em tamanhos variados - Pt₄ (1,3), Pt₁₀ (7,3) e Pt₁₃ (7,3,3)⁸, os autores não verificaram diferenças significativas para os valores de Δ_{stark} calculados (via DFT) para o CO.

Porém, para o ânion OH⁻, a utilização do cluster Pt₄ (1,3) resultou em valores de Δ_{stark} pouco compatíveis com os valores experimentais. Esse desvio foi creditado ao fato de que em um cluster reduzido nenhum dos átomos de platina apresenta o seu número de coordenação característico. Como consequência, a superfície do cluster é polarizada (em virtude da carga do ânion OH⁻) de forma diferente em comparação com um cluster de dimensões maiores (GARCÍA-HERNÁNDEZ et al., 2000b). Esses resultados, portanto indicam que, no caso de sistemas envolvendo espécies carregadas, o uso de clusters de tamanho reduzido não é recomendável.

⁸ Os índices subscritos indicam o total de átomos que constituem o cluster, e os números entre parênteses correspondem à quantidade de átomos de platina em cada camada.

2.6.2 O efeito Stark em ambientes eletroquímicos

Os fatores que influenciam o efeito Stark vibracional podem ser estendidos aos casos em que os adsorvatos se encontram em soluções em células eletroquímicas. Embora neste caso as mudanças nas frequências vibracionais sejam controladas mais pelo potencial externo do que por um campo elétrico externo, os mecanismos podem ser considerados os mesmos. Isso porque, próximo à superfície de um eletrodo, onde se encontra a dupla camada elétrica, o campo elétrico pode atingir valores da ordem de 10^7 V/cm (BAGOTSKY, 2006), ou seja, cerca de 0,1 V/Å.

Se a concentração do eletrólito presente no sistema eletroquímico for alta (da ordem de 1mol/L), o modelo de Gouy-Chapman-Stern prevê que a queda no valor do campo elétrico será aproximadamente linear em relação à distância da superfície do eletrodo e ocorrerá dentro de alguns poucos ångströms a partir dessa superfície (ASHLEY; PONS, 1988). No entanto, essa pequena área onde o campo elétrico está presente já é suficiente para alterar o momento dipolar de uma molécula adsorvida, provocando mudanças em sua frequência vibracional.

Estratégias tem sido desenvolvidas para relacionar o efeito vibracional induzido por um potencial daquele induzido por um campo elétrico externo (LAMBERT, 1996). Grande parte dessas estratégias tentam aproximar os sistemas de interface metal-solução aos sistemas cuja interface adsorvato-metal ocorre em alto vácuo (sistemas conhecidos pela sigla em inglês UHV - "*ultra-high vacuum*"). Essas aproximações foram bem sucedidas quando aplicadas aos sistemas constituídos de CO adsorvido em metais de transição (WASILESKI; KOPER; WEAVER, 2001a, 2001b). No entanto, a aplicação dessas aproximações requer o conhecimento prévio de parâmetros experimentais, como por exemplo, o potencial do eletrodo em carga zero (potencial no qual a densidade de carga na superfície é nula). Para o caso específico da adsorção de CO em eletrodos metálicos, Weaver (1993) desenvolveu a seguinte equação para correlacionar o campo elétrico aplicado (E) com o potencial externo, partindo da variação de frequência vibracional do CO (dv_{CO}):

$$\left(\frac{d v_{CO}}{dE} \right) = d_{CO} \left(\frac{d v_{CO}}{\phi_{CO}^M} \right) \quad (2.23)$$

onde d_{CO} é o valor da espessura da camada de CO adsorvido sobre a superfície (a chamada

camada interna) e ϕ_{CO}^M é o potencial de interface CO-superfície.

Como o potencial de interface corresponde à diferença entre o potencial aplicado ao sistema, ϕ , e o potencial do eletrodo em carga zero, ϕ_{PCZ} , a equação (2.23) pode ser escrita da seguinte forma (WASILESKI; KOPER; WEAVER, 2001a, 2001b):

$$\phi - \phi_{PCZ} = d_i E \quad (2.24)$$

com a espessura da camada interna sendo representada por d_i .

Uma equação semelhante à equação (2.24) foi deduzida por Nart e Iwasita (1996) para avaliar experimentalmente o efeito do campo elétrico sobre ânions sulfato, SO_4^{2-} , adsorvidos em eletrodos de platina. Pela diferenciação da lei de Gauss, os autores citados obtiveram:

$$\frac{dE}{d\phi} = \frac{(4\pi C)}{\varepsilon} \quad (2.25)$$

onde C é a capacitância diferencial da dupla camada elétrica e ε (épsilon) representa a permissividade relativa (ou constante dielétrica, como ainda é conhecida) na interface metal-solução. Nart e Iwasita (1996) utilizaram o valor de $C = 17 \mu F cm^{-2}$, que é o valor típico para eletrodos de platina policristalinos, e $\varepsilon = 7$ (valor para a água em interfaces). Assim, a equação (2.25) pode ser escrita como:

$$\frac{dE}{d\phi} = 2,7 \cdot 10^7 (V/cm)/V \quad (2.26)$$

Ou na forma integrada:

$$E = 2,7 \cdot 10^7 (\phi - \phi_{PCZ}) \quad (2.27)$$

onde o potencial do eletrodo em carga zero, ϕ_{PCZ} , pode ser considerado constante na presença de concentrações elevadas de eletrólito. Para sistemas eletroquímicos contendo o ânion sulfato (em baixos níveis de recobrimento da superfície), a equação (2.27) pode ser considerada uma boa aproximação, permitindo a identificação das variações de campo elétrico na dupla camada causadas pela variação de potencial (NART; IWASITA, 1996).

2.7 O ÁCIDO METANOSSULFÔNICO E O ÂNION METANOSSULFONATO: ESTUDOS ESPECTROSCÓPICOS

O ácido metanossulfônico, de fórmula $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{OH}$, é um ácido sulfônico corrosivo para vários tipos de metais e quimicamente estável em temperaturas relativamente elevadas. Apresenta-se como um sólido solúvel em água em temperaturas inferiores a 20 °C. Acima desta temperatura o ácido metanossulfonato funde-se. Sua massa molar é igual a 96,10 g/mol.

Um dos empregos mais comuns desse ácido está nas reações de polimerização, alquilação e esterificação, onde atua como catalisador. Além disso, pode atuar em reações de ciclização de carbonilas, produzindo anéis poliaromáticos (LEON; DAUB; SILVERMAN, 1984).

Recentemente, essa substância tem recebido muita atenção dos meios acadêmicos por questões ambientais. O ácido metanossulfônico, assim como outros derivados sulfonados, foi detectado na troposfera Antártica, como resultado da oxidação de poluentes atmosféricos (GIVAN; LOEWENSCHUSS; NIELSEN, 2005). Esse fato serviu de incentivo para um amplo estudo sobre as frequências vibracionais desse ácido em fase gasosa e em complexos formados com moléculas de água. Esse estudo, conduzido por Givan, Loewenschuss e Nielsen (2005), relaciona os valores de frequência obtidos experimentalmente com aqueles calculados por métodos quânticos *ab initio* (mais especificamente, MP2 e DFT).

O ácido metanossulfônico presente nas camadas mais altas da atmosfera, juntamente com sais de sulfato e partículas de água, forma aerossóis por processos de nucleação. Os aerossóis, por sua vez exercem um importante papel nas alterações climáticas. De modo a se obter um entendimento mais profundo das interações presentes entre as moléculas do ácido e a interface aquosa durante a formação desses aerossóis, Allen, Raymond e Richmond (2001), utilizaram a espectroscopia vibracional de soma de frequências. Com esta técnica, obtiveram dados sobre a orientação do ácido em aerossóis e a interação do ânion formado com as moléculas de água.

Um dos primeiros estudos de absorção de radiação na faixa do infravermelho para o ácido metanossulfônico, no entanto, pode ser atribuído a Scaria Chackalackal e Fred Stafford. Esses autores publicaram, em 1966, os espectros de infravermelho (Figura 2.24) e de Raman para o composto, além de uma detalhada interpretação das bandas observadas. Embora relatem um trabalho mais antigo a esse respeito (no caso o de Gerding e Maarsen (1958)), eles afirmam que os resultados obtidos por esse trabalho não seriam muito confiáveis em razão da presença de impurezas nas amostras de ácido utilizadas por tais autores (CHACKALACKAL;

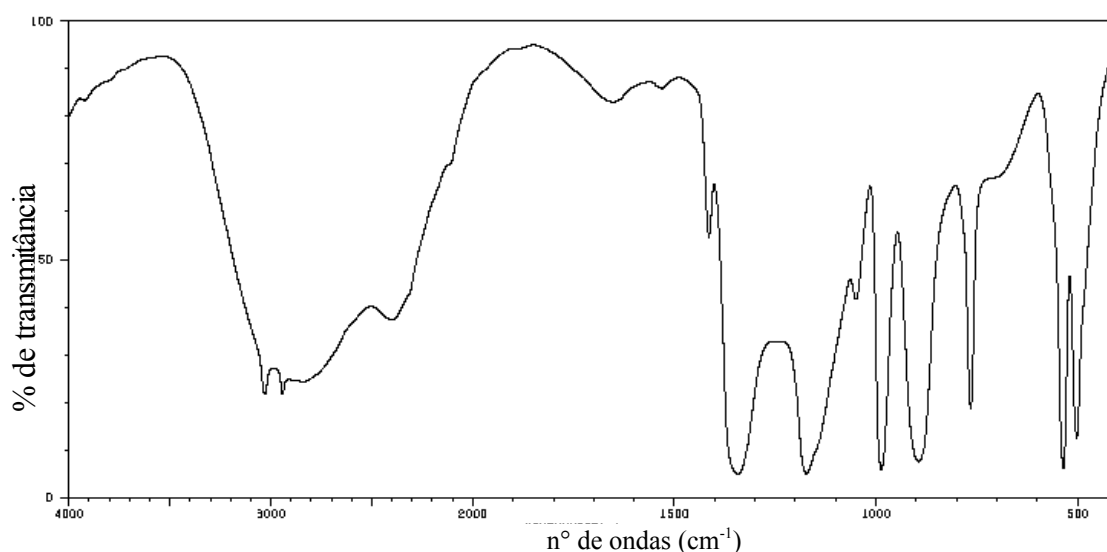


Figura 2.24 - Espectro de infravermelho para o ácido metanossulfônico líquido em pastilha de cloreto de prata. O espectro está expresso em porcentagem de transmitância versus número de ondas (cm^{-1}). Fonte: Chackalackal e Stafford (1966).

STAFFORD, 1966). A Tabela 2.4 relaciona as atribuições feitas por Chackalackal e Stafford para cada banda observada no espectro de infravermelho para o ácido no estado líquido e utilizando-se pastilha de cloreto de prata como suporte.

Com relação ao ânion metanossulfonato, as informações mais recentes sobre suas propriedades vibracionais pode ser encontrado no trabalho de Chwaleba et al. (2006). Estes autores estudaram a estrutura de cristais de ácido metanossulfônico-sarcosina a partir de difração de raio-X e espectroscopia de infravermelho (FTIR) e compararam os resultados obtidos com dados da literatura referentes às frequências vibracionais de sais contendo o ânion metanossulfonato. As frequências vibracionais utilizadas pelos autores nessa comparação são creditados a trabalhos de Gerding e Maarsen (1958), Siebert (1957), e Simon e Kriegsmann (1965). Segundo esses trabalhos, o ânion metanossulfonato livre (ou seja, na ausência de interações intensas com outras espécies), apresenta uma simetria do tipo C_{3v} e doze modos normais de vibrações⁹ (ou deformações). Esses modos de vibrações, juntamente com os valores correspondentes de absorção (em n° de onda) estão listados na Tabela 2.4.

A adsorção do ânion metanossulfonato em superfícies foi estudada experimentalmente por Hall e Hansma (1978) (apud KIRTLEY; HALL, 1980) e por Garcia (1997). No primeiro caso, os autores observaram que em superfícies de alumina, Al_2O_3 , o

⁹ Embora o número total de deformações seja, teoricamente, igual a dezoito (dada pela equação $3n - 6$), seis dessas deformações correspondem a modos de vibrações duplamente degeneradas, e o modo correspondente à deformação angular assimétrica fora do plano da ligação C—S (τ C—S) é inativo tanto na espectroscopia de infravermelho quanto na espectroscopia Raman, totalizando assim onze modos de deformações visíveis (KIRTLEY; HALL, 1980).

Tabela 2.4 - Frequências vibracionais do ácido metanossulfônico e para o ânion em dois ambientes distintos: no estado sólido como sal de sódio e potássio (livre) e adsorvido em alumina, Al_2O_3 .

Ácido*		Ânion		
Absorção (cm^{-1})	Deformação	Deformação	Livre**	Adsorvido***
			Absorção (cm^{-1})	Absorção (cm^{-1})
—	—	τ C-S	346	—
—	—	ρ SO_3	350-360	342,8
480 <i>f</i>	ω S-O	δ_s SO_3	533-560	547,7
501 <i>m</i>		—	—	—
534 <i>i</i>	δ SO_2	δ_a SO_3	550-560	525,1
670 ± 10 <i>f,l</i>	ω OH assoc.	—	—	—
767 <i>m</i>	ν S-C assoc.	ν C-S	780	788,0
900 <i>i</i>	S-O(H) assoc.	—	—	—
988 <i>i</i>	ω CH_3	ρ CH_3	960	964,6
1140-1150	δ S-O-H	—	—	—
1174 <i>i</i>	ν_s SO_2	ν_s SO_3	1050	1038,8
1338	δ_s CH_3	δ_s CH_3	1268	1326,8
1350 <i>i</i>	ν_a SO_2	ν_a SO_3	1177-1200	1164,7-1205,0
1418 <i>m</i>	δ_a CH_3 , combinação de bandas satélites	δ_a CH_3	1435	1409,9
1670 <i>m,l</i>		—	—	—
2434 <i>m,l</i>		—	—	—
2945 <i>f,e</i>	ν_s CH_3	ν_s CH_3	2943	2921,3
2977 <i>i,l</i>	OH (assoc.)	—	—	—
3036 <i>f,e</i>	ν_a CH_3	ν_a CH_3	3020	2997,9

f: fraca; *m*: média; *i*: intensa; *l*: larga; *e*: estreita.

* Fonte: CHACKALACKAL, S.M.; STAFFORD, F.E. Infrared Spectra of Methane-, Fluoro-, and Chlorosulfonic Acids. **Journal of the American Chemical Society**. v. 88, n. 21, p. 4817, nov. 1966.

** Fonte: Gerding e Maarsen (1958), Siebert (1957), Simon e Kriegsmann (1965) apud CHWALEBA, D. et al. Sarcosine-methanesulfonic acid (2:1) crystal: X-ray structure, vibrational properties and nature of hydrogen bonds. **Journal of Molecular Structure**. v. 791, n. 1-3, p. 66, jun. , 2006).

*** Fonte: Hall e Hansma (1978) apud KIRTLEY, J.; HALL, J.T. Theory of intensities in inelastic-electron tunneling spectroscopy orientation of adsorbed molecules. **Physical Review B**. v. 22, n. 2, p. 851, jul. 1980.

ânion metanossulfonato adsorve-se de modo que o eixo da ligação C—S esteja normal à superfície, com os três átomos de oxigênio em posições quimicamente equivalentes (KIRTLEY; HALL, 1980).

Utilizando-se da espectroscopia de tunelamento eletrônico inelástico (IETS), Kirtley e Hall (1980) obtiveram as energias de absorção no infravermelho em milielétrons-volts (meV) para o ânion adsorvido. Os valores convertidos¹⁰ estão presentes na Tabela 2.4. A partir dessa constatação, os autores acima citados propuseram uma teoria capaz de prever as intensidades dos modos de vibração do ânion adsorvido a partir do seu espectro de

10 Os valores originais foram convertidos para cm^{-1} de onda de acordo com a relação: $1 \text{ meV} = 8,06548 \text{ cm}^{-1}$.

tunelamento inelástico.

Já o estudo de Garcia (1997) diz respeito a adsorção do ânion metanossulfonato em superfícies de platina em um ambiente eletroquímico. Segundo esse estudo, o ânion metanossulfonato pode sofrer processos de adsorção e decomposição em eletrodos de platina submetidos a um potencial externo. A partir de técnicas voltamétricas (voltametria cíclica) e espectroscópicas (espectrometria de massa e espectroscopia de infravermelho *in situ* com transformada de Fourier - FTIR), caracterizou-se o modo de adsorção do ânion metanossulfonato sobre eletrodos de platina policristalina e monocristalina com faces (111) e (100), bem como os possíveis produtos da reação de decomposição.

Os espectros de infravermelho (IV) obtidos *in situ* para os sistemas ânion-eletrodo são apresentados a seguir, juntamente com as principais conclusões obtidas por Garcia (1997).

2.7.1 Espectro de IV *in situ* para o sistema ânion-eletrodo policristalino

Na Figura 2.25 tem-se o espectro de infravermelho para o sistema ânion-eletrodo quando submetido a um potencial externo de 0,6 V (versus Pd/H₂). Em aproximadamente 2345 cm⁻¹ aparece uma banda de absorção característica de dióxido de carbono, CO₂, além de bandas em 1190 cm⁻¹ e 1050 cm⁻¹, que foram atribuídas, respectivamente, à deformação axial assimétrica (ν_{as}) e axial simétrica (ν_s) da ligação S=O do grupo SO₃. Essas bandas aparecem tanto em solução (luz s-polarizada) quanto na superfície do eletrodo (luz p-polarizada) e indicam, portanto, a ocorrência de reações de decomposição do ânion metanossulfonato.

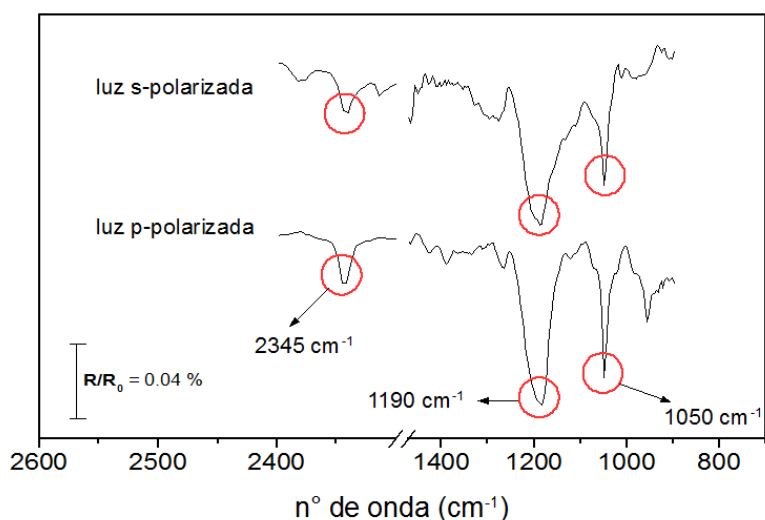


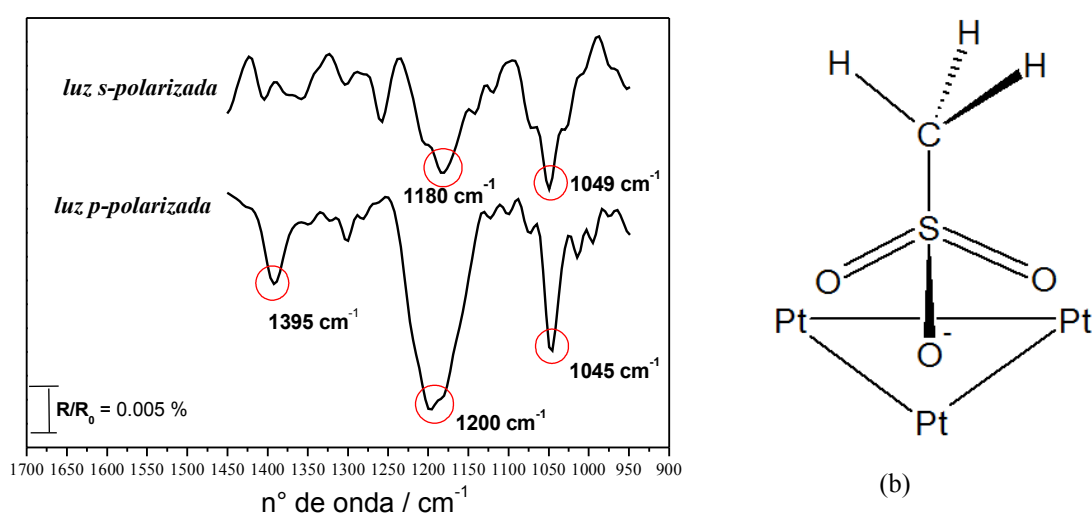
Figura 2.25 - Espectro de FTIR obtido com luz s-polarizada e luz p-polarizada do sistema ânion-eletrodo de platina policristalina em 0,6 V (vs. Pd/H₂). Fonte: Garcia (1997).

No entanto, em razão da distribuição aleatória das diferentes estruturas cristalinas na superfície desse eletrodo, não é possível atribuir um modo único de adsorção do ânion metanossulfonato sobre esse tipo de superfície (GARCIA, 1997).

2.7.2 Espectro de IV *in situ* para o sistema ânion-eletrodo com face (111)

Padrões que indicam a geometria de adsorção do ânion metanossulfonato foram obtidos com a utilização de eletrodos monocristalinos. No caso da superfície de face (111), observou-se uma banda em 1395 cm^{-1} quando o sistema é submetido à luz p-polarizada, e que está ausente no espectro obtido com luz s-polarizada, conforme mostra o espectro da Figura 2.26(a). Essa banda é atribuída à deformação angular simétrica (ou modo de absorção "guarda-chuva") do grupo CH_3 , ativa quando o ânion metanossulfonato encontra-se adsorvido na superfície do eletrodo. Tal fato indica uma adsorção do ânion metanossulfonato em uma simetria C_{3v} através dos três átomos de oxigênio, sugerindo que a molécula se encontra adsorvida em um plano perpendicular à superfície do eletrodo (Figura 2.26b). Essa geometria é bastante favorável à interação do momento dipolar do grupo CH_3 com o componente campo elétrico da luz p-polarizada, estando de acordo com a regra de seleção em superfícies (conforme seção 2.5.3.1). (GARCIA, 1997).

Observa-se também as bandas atribuídas ao grupo SO_3 (1180 cm^{-1} e 1149 cm^{-1}),



(a)

Figura 2.26 - (a) espectro de FTIR do sistema ânion-eletrodo de platina (111) obtido com luz s-polarizada e luz p-polarizada em um potencial de 0,7 V (vs. Pd/H_2); (b) modelo de adsorção do ânion metanossulfonato sobre a superfície do eletrodo com face (111). Fonte: Garcia (1997).

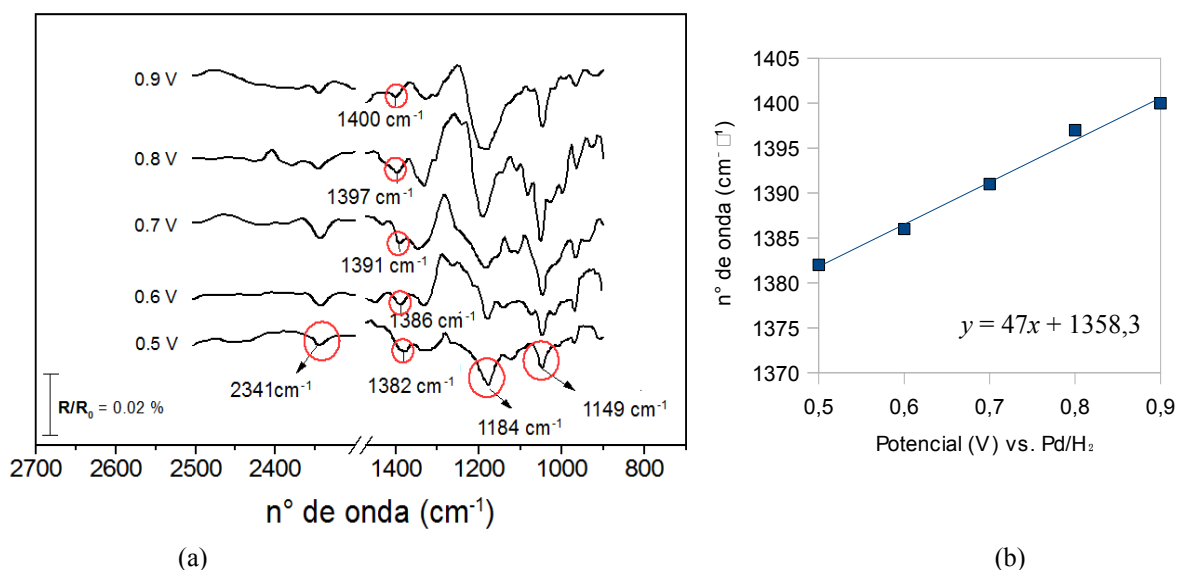


Figura 2.27 - (a) espectro FTIR para o sistema ânion-eletrodo de platina (111) em diferentes potenciais (vs. Pd/H₂) (GARCIA, 1997); (b) variação da frequência de absorção da deformação angular simétrica (δ_s) do grupo CH₃ em função do potencial para o ânion metanossulfonato adsorvido em eletrodo de Pt (111). A linha em azul representa a melhor reta obtida por regressão linear. Obtido a partir dos dados de Garcia (1997).

presentes tanto em solução quanto na superfície do eletrodo, indicando que também neste caso ocorre a decomposição do ânion. Na Figura 2.27(a) é possível verificar também a formação de dióxido de carbono, CO₂, através da banda em 2341 cm⁻¹, característica dessa espécie (GARCIA, 1997).

É importante notar, também, o deslocamento da banda de absorção do grupo CH₃ para valores maiores de número de onda a medida que se aumenta a intensidade do potencial externo. Tal comportamento pode ser atribuído ao efeito Stark vibracional, amplamente estudado para espécies mais simples (principalmente o monóxido de carbono CO) mas ainda não documentado para moléculas maiores, como o metanossulfonato. A Figura 2.27(b) mostra a variação praticamente linear do valor da frequência vibracional da deformação angular simétrica do grupo CH₃ em relação ao potencial aplicado ao sistema. Por meio do coeficiente angular da equação da melhor reta obtém-se o valor de $\Delta_{\text{stark}} = 47 \text{ cm}^{-1}/\text{V}$ para o modo δ_s do grupo CH₃.

2.7.3 Espectro de IV *in situ* para o sistema ânion-eletrodo com face (100)

Aparecem, na Figura 2.28(a), as bandas referentes ao grupo SO₃ em 1184 cm⁻¹ e 1149 cm⁻¹. Porém, também há ocorrência de um ombro próximo a 1100 cm⁻¹, indicando a formação do ânion sulfato, SO₄²⁻, que juntamente com a banda em 2341 cm⁻¹ (característica

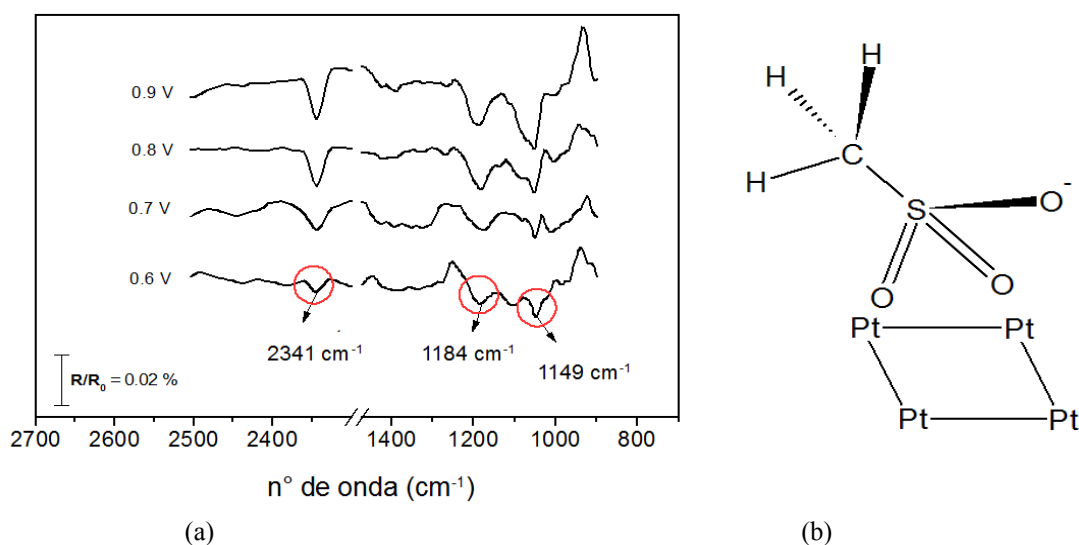


Figura 2.28 - (a) espectro de FTIR do sistema ânion-eletrodo de platina (100) com luz p-polarizada em diferentes potenciais (vs. Pd/H₂); (b) modelo de adsorção do íon metanossulfonato sobre a superfície do eletrodo com face (100). Fonte: Garcia (1997).

do CO₂) reforçam a possibilidade de decomposição do ânion metanossulfonato em eletrodos de platina (100). Além disso, a banda de absorção do CO₂ aparece de forma mais intensa que nos espectros em face policristalina e em face (111), indicando uma maior atividade catalítica da platina com face (100) (GARCIA, 1997).

Em relação à geometria de adsorção, o desaparecimento da banda na região de 1390 cm⁻¹, característica do modo "guarda-chuva" de deformação do grupo CH₃ mostra que o ânion não se adsorve mais por uma simetria C_{3v}, mas sim através de uma simetria C₁. Neste caso, a interação com a superfície ocorre com apenas dois átomos de oxigênio, o que provoca uma inclinação do ânion em relação à superfície do eletrodo (Figura 2.28b). Pela regra de seleção em superfícies, essa inclinação do ânion diminui a interação da componente campo elétrico da radiação p-polarizada com o momento dipolar do grupo CH₃, fazendo com que a absorção no infravermelho seja muito pequena, ou mesmo nula. A inclinação do ânion também justificaria uma maior atividade catalítica dessa estrutura cristalina, uma vez que nessa posição o grupo CH₃ pode apresentar uma maior interação com os átomos de platina superficiais (GARCIA, 1997).

2.8 SUPERFÍCIES DE PLATINA: CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS E CRISTALOGRÁFICAS

A platina, símbolo químico Pt, é um metal raro, cinza-esbranquiçado. É encontrado

na natureza combinada com um ou mais elementos de seu grupo: irídio, ósmio, paládio, ródio e rutênio. É um metal bastante maleável e dúctil, que não é corroído ou manchado pela exposição ao ar ou água. Ácidos minerais não são capazes de atacar a platina, que é solúvel apenas em água-régia a quente.

A platina pode reagir com halogênios e também com sais de arsênio e fósforo na presença de agentes redutores. Os estados de oxidação mais comuns nos compostos de platina são os estados +2 e +4. Os estados +1, +3, +5 e +6, embora também sejam encontrados, são muito menos comuns, ocorrendo em um número reduzido de compostos. Na Tabela 2.5 estão relacionadas algumas propriedades físicas e químicas da platina.

A platina apresenta uma estrutura cristalina cúbica de face centrada, ou seja, sua cela unitária pode ser representada com átomos de platina ocupando os vértices e o centro das faces de um cubo, como mostram as Figuras 2.29(a) e 2.29(b). Como a maioria dos metais, apresenta um empacotamento compacto, com número de coordenação igual a 12.

Entre os usos mais importantes da platina estão a confecção de jóias e a manufatura de equipamentos para laboratório, como por exemplo, cadinhos e cápsulas, além de termopares e eletrodos. No setor industrial, a platina é empregada como catalisador na fabricação de ácido acético, na fabricação de ácido nítrico a partir da amônia (conhecido como processo Ostwald) e na conversão de SO_2 a SO_3 para a obtenção de ácido sulfúrico.

A platina também entra na constituição dos conversores catalíticos automotivos, onde os gases produzidos na queima da gasolina (hidrocarbonetos remanescentes, monóxido de carbono e óxidos de nitrogênio) são convertidos a dióxido de carbono e nitrogênio molecular.

Tabela 2.5 - Propriedades físico-químicas da platina

Número atômico	78	Ponto de fusão	1768,2 °C
Massa atômica	195,08 u.	Ponto de ebulição	3825 °C
Distribuição eletrônica	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹	Densidade a 25 °C	21,5 g/cm ³
1° Potencial de ionização	8,959 eV	Resistividade elétrica (20°C)	10,6 μΩ.cm
Raio covalente	1,29 Å	Afinidade eletrônica	2,128 eV

Fonte: LIDE, D.R. ed. **CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005.**, CRC Press, Boca Raton, 2005.

2.8.1 Planos cristalográficos

Para facilitar as representações associadas com as estruturas cristalinas, em

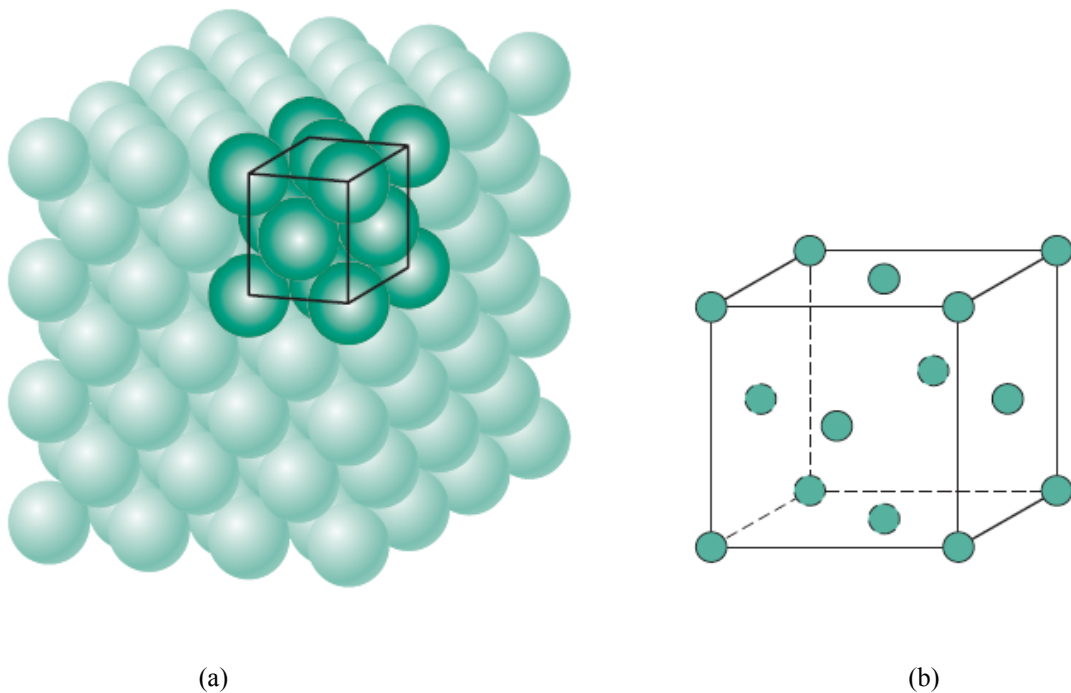


Figura 2.29 - (a) representação de um agregado de átomos metálicos, com cela unitária cúbica de face centrada em destaque; (b) cela cúbica de face centrada em detalhe. Fonte: Callister (2007).

particular para os metais, adota-se uma notação conhecida como índices de Miller ou Miller-Bravais. Estes índices são um conjunto de três números (h , k e l), linearmente independentes, que representam a posição relativa de um ponto, de uma direção, ou de um plano no sistema cristalino representado por uma cela unitária.

Na representação de direções, os índices de Miller são definidos considerando-se o vetor que une dois pontos específicos da cela unitária. Utilizam-se então os índices dos pontos de intercepção desse vetor para representar a direção considerada. No entanto, apenas números inteiros são permitidos. Assim, os índices encontrados devem ser multiplicados pelo mínimo múltiplo comum, para oferecer os índices para a direção desejada. As direções são representadas entre colchetes: $[hkl]$. A Figura 2.30 ilustra os índices mais comuns para algumas direções em uma cela cúbica.

No caso dos planos (ou faces), também devem ser tomados os pontos de intercepção destes, mas invertendo-se seus valores e multiplicando-os pelo mínimo múltiplo comum para se obter os menores valores inteiros. Os índices dos planos são representados entre parênteses: (hkl) .

A Figura 2.31 ilustra a representação das faces de baixos índices de Miller (111) e (100) , no sistema cúbico de face centrada. Nesta figura os átomos nos cubos estão representados apenas por pontos claros (átomos fora do plano de interesse) e enegrecidos

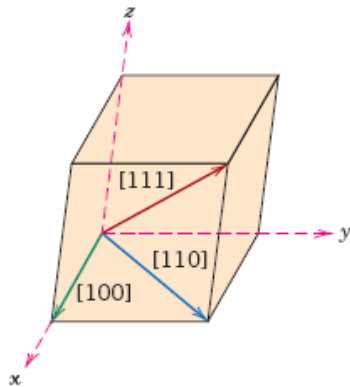


Figura 2.30 - Cella unitária com as direções cristalográficas mais comuns. Fonte: Callister (2007).

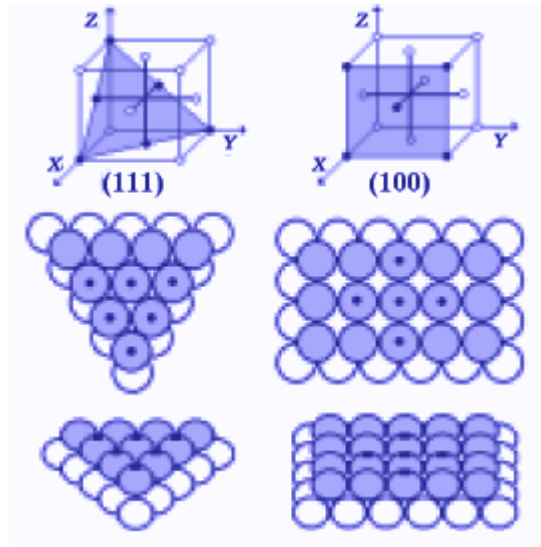


Figura 2.31 - Representação dos planos cristalinos (111) e (100) e modelos de esferas desses planos em um cristal do sistema cúbico de face centrada. Adaptado de Santos e Tremiliosi Filho (2001).

(átomos que fazem parte do plano de interesse). O modelo de esferas rígidas também foi utilizado para representar as diferentes distribuições atômicas correspondentes a cada uma das três orientações cristalográficas superficiais. Para fins de ilustração, as esferas com pontos escuros correspondem aos pontos escuros nas células unitárias, pertencentes aos referidos planos cristalográficos.

Interpretando-se os índices de Miller, pode-se dizer que a face (111) corta os três eixos de simetria (x,y,z) em distâncias iguais com relação ao centro de simetria do cristal, e a face (100) corta um dos eixos de simetria (no caso o eixo x), sendo paralela aos outros dois eixos (y e z).

2.8.2 Eletrodos monocristalinos de platina

A platina é considerada um metal nobre em razão da sua estabilidade e inércia química. Essa estabilidade é extremamente útil em diversos sistemas eletroquímicos, onde este metal é empregado como eletrodo. Além disso, a principal vantagem da platina em relação a outros metais nobres é que esta possui alta capacidade de adsorção de espécies orgânicas e inorgânicas em processos eletrocatalíticos (FELIU et al., 1994 apud SANTOS; TREMILOSI FILHO, 2001).

Um dos interesses atuais para a utilização da platina é na função de ânodo em *células*

a *combustível*, onde energia elétrica é gerada a partir das reações de decomposição de moléculas orgânicas pequenas, produzindo, como resíduos, apenas CO_2 e H_2O (SANTOS; TREMILIOSI FILHO, 2001). Neste sentido, estudos tem sido realizados a respeito da utilização de ligas constituídas de platina, estanho, níquel e carbono como catalisadores nos processos eletroquímicos que ocorrem nas células a combustível (PIASENTINI et al., 2009; SALGADO; GONZALEZ, 2003).

As reações eletrocatalíticas que ocorrem sobre uma superfície de platina envolvem espécies adsorvidas. Esta classe de reações pode ser estudada tanto em nível macroscópico quanto microscópico, principalmente no que diz respeito à determinação de espécies adsorvidas e a correlação entre o processo de adsorção e a estrutura superficial do eletrodo. Assim, é necessário conhecer os aspectos estruturais do eletrodo em nível atômico, uma vez que a adsorção, assim como outros fenômenos eletroquímicos, depende do tipo de distribuição de átomos na superfície. E esta, por sua vez, depende da orientação cristalográfica superficial do eletrodo (SANTOS; TREMILIOSI FILHO, 2001).

Desta forma, muitos trabalhos empregam eletrodos com superfícies monocristalinas, já que as mesmas apresentam uma distribuição superficial de átomos altamente ordenada. A partir desta propriedade é possível estabelecer uma estreita relação entre a estrutura superficial do eletrodo e suas propriedades eletródicas, ou seja, entre a estrutura microscópica e os fenômenos eletroquímicos que ocorrem em sua superfície. Já a utilização de eletrodos policristalinos introduzem um grande número de variáveis no sistema eletroquímico, causadas pela contribuição aleatória dos diferentes planos cristalográficos que estão presentes nesse tipo de superfície.

Segundo Santos e Tremiliosi Filho (2001), há uma clara preferência, nos estudos eletroquímicos, na utilização de eletrodos monocristalinos de platina que utilizam as orientações cristalográficas com baixos índices de Miller, tais como (111), (100) e (110). As duas primeiras faces possuem empacotamentos mais densos de átomos superficiais, apresentando, em nível atômico, superfícies lisas (Figura 2.31), ao passo que a última apresenta empacotamento superficial de átomos menos denso e apresenta uma superfície ordenada, porém com defeitos regulares em forma de degraus.

3 OBJETIVOS

Os objetivos do presente trabalho podem ser divididos em objetivos gerais e específicos, de acordo com a amplitude dos propósitos visados.

3.1 OBJETIVOS GERAIS

O presente trabalho propõem-se a aumentar o corpo de conhecimentos teóricos referente aos sistemas eletroquímicos e aos fenômenos que ocorrem em uma interface eletrodo-solução. E, num nível mais restrito, propõem-se a avaliar a capacidade dos métodos semi-empíricos, mais precisamente o método PM6, em descrever sistemas dessa espécie.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Citam-se, dentre os quais:

- a) caracterizar, em nível molecular, os diferentes modos de adsorção do ânion metanossulfonato sobre eletrodos de platina monocristalina de faces (111) e (100);
- b) calcular as principais propriedades elétricas do ânion e analisar o efeito Stark para suas frequências vibracionais;
- c) verificar as influências do campo elétrico externo, das moléculas de água e do grau de recobrimento da superfície sobre a taxa de variação Stark do modo δ_s CH_3 em superfícies de platina (111), e comparar os valores calculados para esta propriedade com o seu valor experimental;
- d) analisar as variações nos comprimentos e ângulos de ligações dos átomos que compõe o ânion metanossulfonato (em estado livre e adsorvido) em função da intensidade do campo elétrico aplicado;
- e) comparar os resultados obtidos relativos à geometria do ânion adsorvido com dados da literatura disponíveis para espécies similares;
- f) obter informações teóricas que permitam identificar indícios de uma possível reação de decomposição do ânion metanossulfonato em sistemas eletroquímicos.

4 METODOLOGIA

O ânion metanossulfonato e a sua quimissorção em superfícies de platina (111) e (100) foram estudados com a utilização da aproximação de cluster de superfícies e por meio do método semi-empírico PM6, implementado no pacote computacional MOPAC 2009 (STEWART, 2009b). Dois clusters foram construídos para cada uma das orientações cristalográficas. Para a orientação (111) foram empregados: um cluster de uma única camada e com treze átomos de platina – Pt₁₃ (111), e outro com duas camadas e dez átomos de platina – Pt₁₀ (3,7) (ou seja, três átomos na camada superior e sete na camada inferior). Para a configuração (100) foram construídos os clusters Pt₁₆ (100) de camada única e o cluster Pt₁₃(4,9) (quatro átomos na camada superior e nove na inferior). Os comprimentos das ligações Pt–Pt de todos os clusters foram otimizados com a palavra-chave "*precise*" e com a imposição de simetria ("*autosym*").

O espectro vibracional para o ânion livre e na ausência de campo elétrico externo foi calculado tanto com método PM6 quanto por meio de DFT. Para este último cálculo utilizou-se o programa GAMESS (SCHMIDT et al. 1993) com o conjunto de funções de base B3LYP/6-311++G(d,p).

Na otimização do ânion metanossulfonato livre e dos sistemas ânion-cluster a carga -1 foi empregada (a não ser nos sistemas contendo duas e três moléculas adsorvidas, quando a carga utilizada foi de -2 e -3 respectivamente), e não foi permitida a relaxação dos comprimentos e ângulos das ligações Pt–Pt dos clusters. Após a otimização dos sistemas, campos elétricos de intensidades variadas foram aplicados perpendicularmente à superfície do cluster. O mesmo procedimento foi empregado para os sistemas contendo moléculas de água. Em cada campo elétrico (e também na sua ausência) os espectros vibracionais foram calculados.

Em relação aos valores de campo elétrico, duas séries de campo foram aplicadas. Uma delas, de caráter exploratório, compreendeu os seguintes valores: 0,005, 0,010, 0,100, 0,500 e 1,000 V/Å. A outra série (ou faixa) aplicada é mais compatível com os valores experimentais: 0,025, 0,050, 0,075, 0,100, 0,125 e 0,150 V/Å. Os valores dos campos experimentais foram obtidos pela conversão dos valores de potenciais aplicados no sistema real (extraídos de Garcia, 1997) e estão reunidos na Tabela 4.1. A conversão dos valores foi efetuada por meio da equação (2.27), utilizando-se o valor de 0,35 V, estimado por Iwasita e Xinghua (1996) para o potencial de carga zero (ϕ_{PCZ}) do eletrodo de platina (111). Embora a equação seja específica para eletrodos de platina policristalina, representa uma

Tabela 4.1 - Valores de potenciais (V) aplicados aos eletrodos de platina no sistema real e os valores correspondentes calculados de campo elétrico (V/Å).

Potencial aplicado (V)*	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
Campo elétrico correspondente (V/Å)**	0,041	0,068	0,095	0,122	0,149

*Fonte: GARCIA, J.R. **Estudo da adsorção e da decomposição do íon metanossulfonato sobre eletrodos de platina policristalina e monocristalina com face (111) e (100)**. 1997, 94 f. Dissertação (Mestrado em Ciências). Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997.

** Calculado de acordo com a equação (2.27) e utilizando-se o valor de 0,35 V para o potencial de carga zero (IWASITA; XINGHUA, 1996).

aproximação útil para superfícies de orientação (111), uma vez que os valores de capacitância diferencial para as duas espécies de eletrodo são muito próximos¹. Presume-se, também, que para a superfície de orientação (100) o valor de capacitância diferencial não esteja muito distante em comparação aos valores para as superfícies policristalina e monocristalina com orientação (111).

Os valores de momento dipolo do ânion adsorvido e do grupo metila foram calculados por intermédio das equações:

$$\mu_x = \sum_j q_j x_j \quad (4.1)$$

$$\mu = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{1/2} \quad (4.2)$$

A equação (4.1) representa a somatória do produto das cargas parciais dos átomos do ânion (q_j) pela distância dos mesmos ao átomo de enxofre segundo o plano definido pela direção x . Uma vez obtidos os valores de momento dipolar em cada uma das direções (μ_x , μ_y , μ_z), a equação (4.2) é utilizada, fornecendo o momento dipolar total do ânion adsorvido (ou do grupo metila). As cargas parciais fornecidas pelo método PM6 são as cargas de Coulson (STEWART, 2010). Como os dados dos cálculos PM6 para as cargas parciais de Coulson e para as distâncias são fornecidos, respectivamente, em múltiplos de carga elementar (e) e em ångströms, os valores obtidos com a equação (4.2) foram multiplicados pela constante 4,8237 de modo a se obter os resultados finais em debye².

Já as entalpias (ou energias) de adsorção para os sistemas ânion-Pt₁₆ (100) analisados

1 Como visto na seção 2.6.2, a capacitância diferencial é de 17 μFcm^{-2} para o eletrodo policristalino (NART; IWASITA, 1996). Já para o eletrodo (111), esse valor é igual a 20 μFcm^{-2} , segundo Pajkossy e Kolb (2001).

2 Essa constante corresponde ao valor da seguinte análise dimensional:

$$\text{valor em debye} = \mu \cdot \left(\frac{1,609 \cdot 10^{-19} \text{ C}}{1 e} \right) \cdot \left(\frac{10^{-10} \text{ m}}{1 \text{ Å}} \right) \cdot \left(\frac{1 \text{ D}}{3,33564 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}} \right)$$

na seção 5.8 foram calculadas com a equação (4.3):

$$\Delta H_{ads} = E_{sistema} - E_{\hat{a}nion} - E_{cluster} \quad (4.3)$$

Todos os clusters e sistemas (ânion-Pt e ânion livre) analisados neste trabalho foram construídos no programa Molden (SCHAFTENAAR, 2009) e os resultados obtidos com os cálculos (geometrias e orbitais de fronteira) foram visualizados no programa gráfico Jmol (2009). E como sistema operacional, empregou-se o sistema Linux, distribuição Slackware 12.0 com *kernel* 2.6.21.5.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CLUSTERS UTILIZADOS

5.1.1 Clusters com orientação cristalográfica (111)

No estudo dos sistemas ânion-Pt (111) dois clusters foram utilizados: o cluster $\text{Pt}_{13}(111)$ com uma única camada, e o cluster $\text{Pt}_{10}(111)$ de duas camadas (sendo três átomos na primeira camada e sete na segunda - representados geralmente entre parênteses). O primeiro foi utilizado na simulação do efeito que o grau de recobrimento tem sobre a frequência vibracional de uma das deformações do grupo metila. O segundo cluster foi utilizado no estudo da geometria de adsorção e das propriedades moleculares e vibracionais do ânion metanossulfonato. As Figuras 5.1 e 5.2 mostram cada um desses clusters.

Os comprimentos das ligações Pt–Pt, os ângulos entre essas ligações, os valores de entalpia de formação ($\Delta_f H$) e dos orbitais de fronteira para ambos os clusters encontram-se reunidos na Tabela 5.1.

O comprimento médio da ligação Pt–Pt no cluster $\text{Pt}_{10}(3,7)$, calculado pelo método PM6, ficou ao redor de 2,60 Å. Esse valor corresponde ao valor aceito para a platina metálica (Tabela 2.5), e, está, portanto, mais próximo que aquele obtido por Ohwaki, Kamegai e Yamashita (2001) e por Blanco e Orts (2008) para clusters semelhantes via método DFT (que ficaram próximos a 2,78 Å).

Em relação aos valores de entalpia de formação, verifica-se um valor menor para o cluster $\text{Pt}_{10}(3,7)$, indicando que a presença de uma segunda camada torna o cluster mais

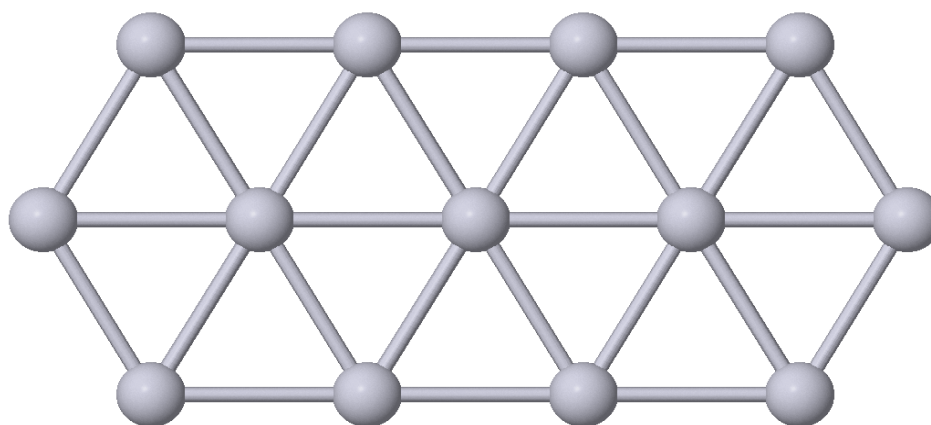


Figura 5.1 - Representação de esferas e varetas do cluster $\text{Pt}_{13}(111)$. Imagem gerada no programa Jmol.

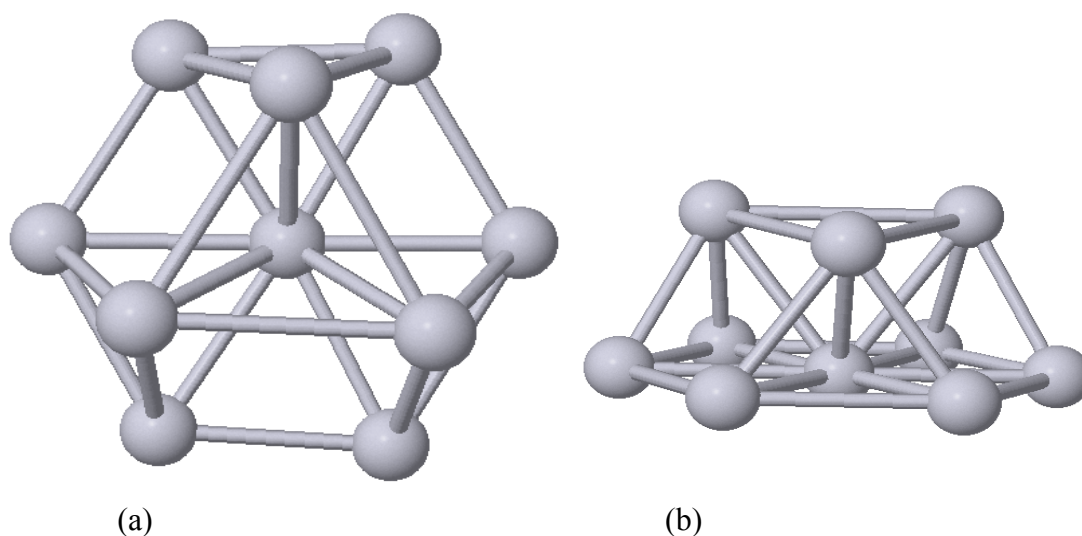


Figura 5.2 - Representação de esferas e varetas do cluster Pt_{10} (111) (3,7): (a) vista de cima; (b) visão lateral. Imagem gerada no programa Jmol.

estável em comparação com aquele de apenas uma camada (Pt_{13}). A mesma conclusão é obtida ao se comparar os valores de entalpia pelo número de átomos do cluster.

As configurações dos orbitais de fronteira para os clusters (111) são mostradas nas Figuras 5.3 e 5.4. Como os sistemas estudados a seguir envolvem a adsorção de uma espécie carregada negativamente, é mais provável que a interação ânion-platina se dê a partir do LUMO da estrutura metálica. Na Figura 5.3(b) pode-se visualizar o LUMO do cluster Pt_{10} (3,7). Esse orbital, que em tese pode abrigar a carga negativa de uma espécie, concentra-se em um dos átomos de platina na superfície sendo portanto, o local onde a interação $O_{(ânion)} - Pt$ se dará com maior intensidade.

Já para o cluster Pt_{13} , as configurações do HOMO e LUMO (Figura 5.4) são bastante diferentes daqueles da estrutura de duas camadas, revelando a influência que o número de camadas pode ter sobre a configuração energética de um agregado metálico.

Tabela 5.1 - Características e propriedades dos clusters (111) utilizados.

	Pt_{13}	Pt_{10} (3,7)
Maior comprimento (Å)	2,621	3,086
Menor comprimento (Å)	2,621	2,440
Comprimento médio (Å)	2,621	2,604
Ângulos das ligações	60°	60°
HOMO (eV)	-11,084	-11,137
LUMO (eV)	-6,933	-6,591
$\Delta_f H$ (kJ/mol)	3385,145	2398,001
$\Delta_f H/n^\circ$ de átomos (kJ/mol)	260,396	239,800

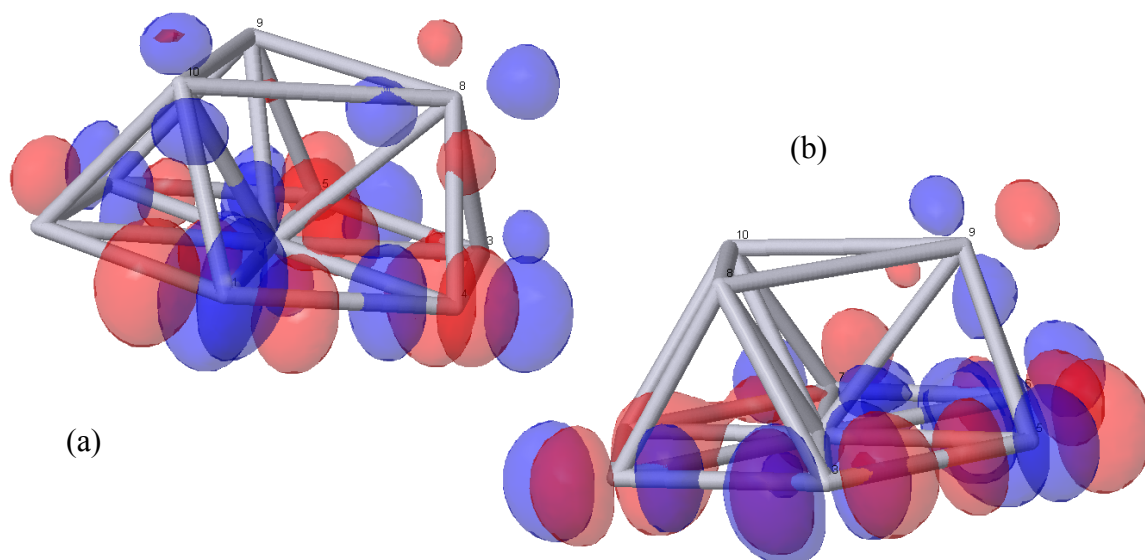


Figura 5.3 - Configuração energética dos orbitais de fronteira do cluster Pt_{10} (3,7): (a) orbital de maior energia ocupado - HOMO; (b) orbital de menor energia vazio - LUMO. Imagens geradas no programa Jmol.

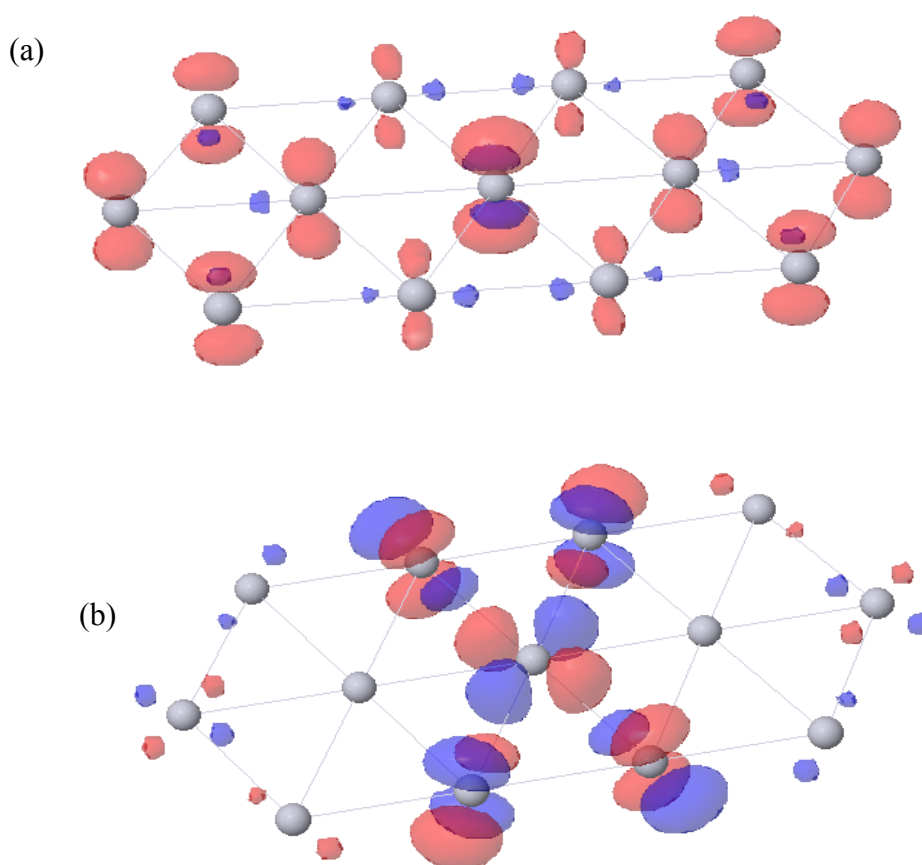


Figura 5.4 - Configuração energética dos orbitais de fronteira ocupados do cluster Pt_{13} : (a) orbital molecular de maior energia ocupado - HOMO; (b) orbital molecular de menor energia vazio - LUMO. As esferas cinzas representam os átomos de platina. Imagens geradas no programa Jmol.

5.1.2 Clusters com orientação cristalográfica (100)

No estudo da adsorção do ânion metanossulfonato em superfícies de platina com configuração (100), dois clusters foram empregados: o cluster Pt_{16} , com uma única camada, e o cluster de duas camadas Pt_{13} (4,9). Para analisar as diferentes geometrias de adsorção possíveis para o ânion metanossulfonato sobre uma superfície (100), foi utilizado o cluster Pt_{16} de uma camada. Para o estudo das demais propriedades moleculares do ânion adsorvido, o cluster Pt_{13} (4,9) foi empregado. Essas estruturas estão representadas nas Figuras 5.5 e 5.6.

A Tabela 5.2 reúne as principais características de ambos os clusters. Em relação aos comprimentos médios de ligações, a estrutura com apenas uma camada (Pt_{16}) apresentou um valor um pouco menor quando comparado ao comprimento médio das ligações no cluster com duas camadas. Para o cluster Pt_{16} o valor médio calculado foi igual a 2,514 Å, enquanto para o cluster Pt_{13} (4,9) esse valor ficou em 2,631 Å. A entalpia de formação ($\Delta_f H$), por outro lado, é maior para o cluster de uma camada do que para aquele com duas. Esse fato indica a maior estabilidade do cluster Pt_{13} (4,9) em relação ao cluster Pt_{16} . Assim, de maneira semelhante ao que ocorre para a orientação (111), a segunda camada constitui-se num fator de estabilização da estrutura com orientação (100). Essa estabilização, segundo García-Hernández et al. (2000), pode ser atribuída ao fato de pelo menos um dos átomos de platina ter alcançado o seu número de coordenação específico nesse tipo de configuração.

A forma dos orbitais de fronteira para os clusters (100) encontram-se nas Figuras 5.7 e 5.8. Para a estrutura Pt_{13} (4,9) o LUMO concentra-se sobre um dos átomos de platina superficiais (Figura 5.7b), e em menor extensão, nos outros três átomos. Por outro lado, o orbital mais alto ocupado (HOMO) encontra-se concentrado, na superfície, em apenas dois

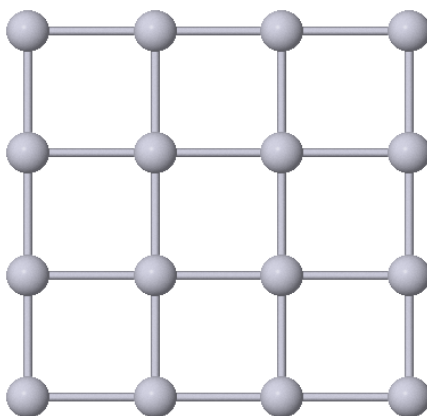


Figura 5.5 - Representação de esferas e varetas do cluster Pt_{16} (100).

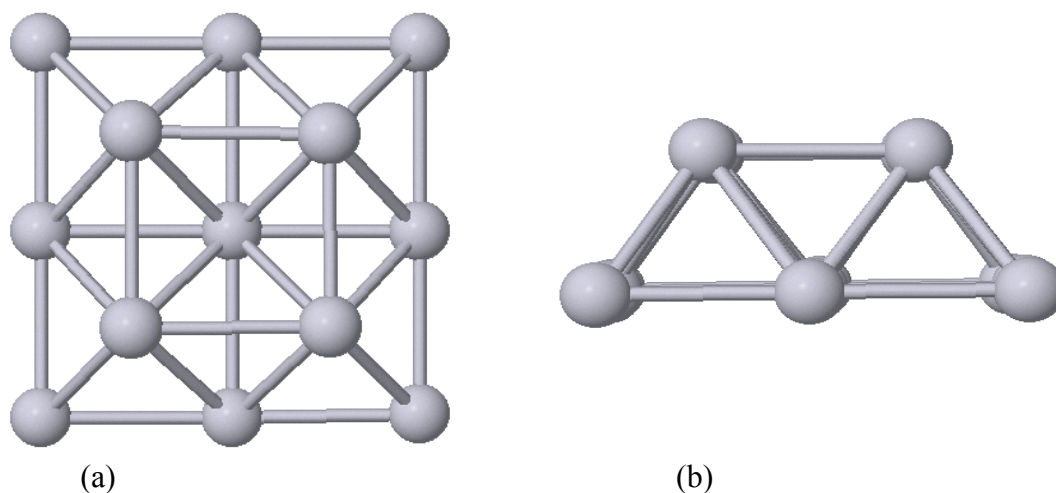


Figura 5.6 - Representação de esferas e varetas do cluster Pt_{13} (100) (4,9): (a) vista do topo; (b) vista lateral.

átomos de platina. Essa configuração pode ser a causa da predominância da simetria de adsorção C_1 nesse cluster, uma vez que os orbitais HOMO desses dois átomos de platina tendem a repelir os orbitais preenchidos do ânion metanossulfonato, possibilitando que a interação ocorra somente com os outros dois átomos.

Para a estrutura de uma camada Pt_{16} , a configuração energética dos orbitais de fronteira apresenta-se de forma simétrica, como pode ser visto na Figura 5.8. Neste caso, enquanto o HOMO concentra-se sobre os átomos de platina, acima e abaixo do plano da superfície, o LUMO agrupa-se, no centro da estrutura, ao redor das ligações Pt–Pt. Portanto, também no caso de estruturas com orientação (100), o número de camadas influencia a configuração energética dos orbitais de fronteira.

Tabela 5.2 - Características e propriedades dos clusters (100) utilizados.

	Pt_{16}	Pt_{13} (4,9)
Maior comprimento (Å)	2,514	2,657
Menor comprimento (Å)	2,514	2,599
Comprimento médio (Å)	2,514	2,631
Ângulos das ligações	90°	90°/60°
HOMO (eV)	-11,113	-11,612
LUMO (eV)	-7,248	-7,065
$\Delta_f H$ (kJ/mol)	4195,925	3198,156
$\Delta_f H/n^\circ$ de átomos (kJ/mol)	262,245	246,012

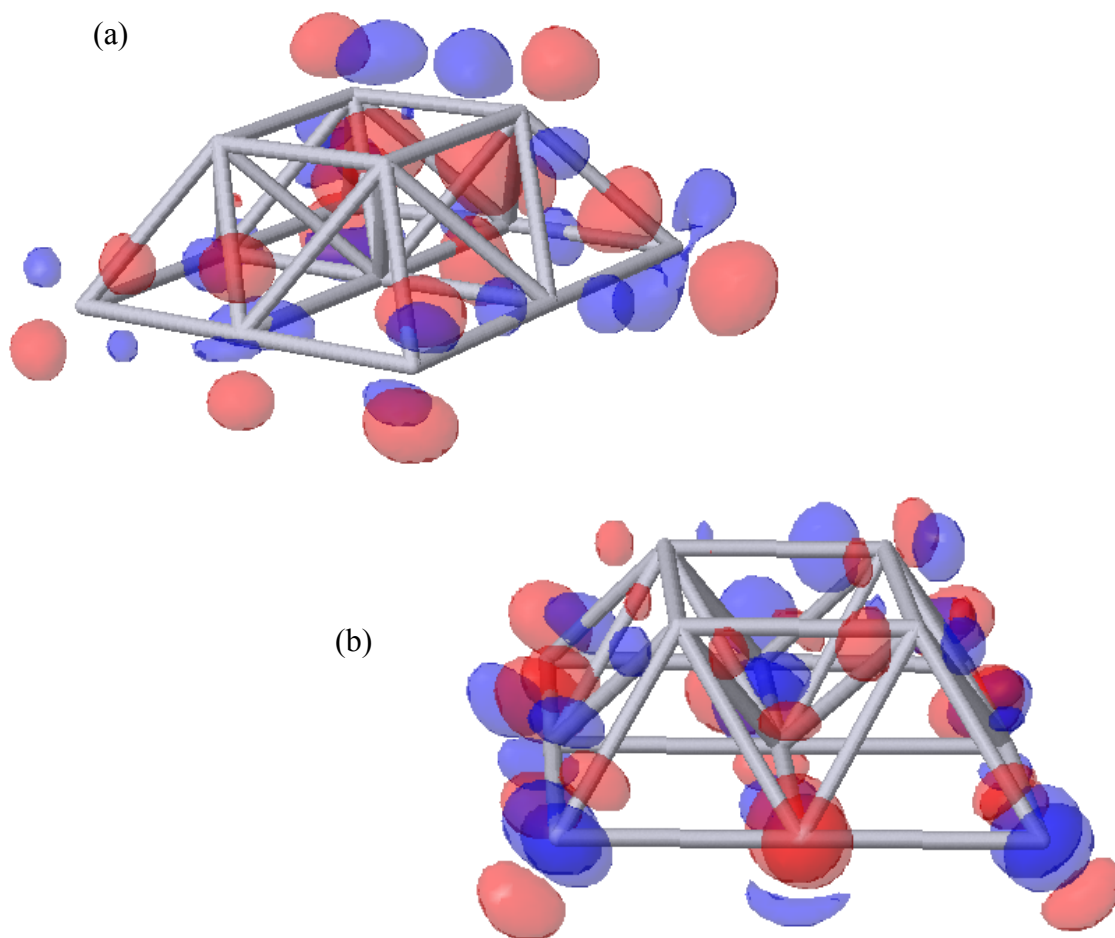


Figura 5.7 - Configuração energética dos orbitais de fronteira do cluster Pt₁₃ (4,9): (a) orbital molecular de maior energia ocupado - HOMO; (b) orbital molecular de menor energia vazio - LUMO. Imagens geradas no programa Jmol.

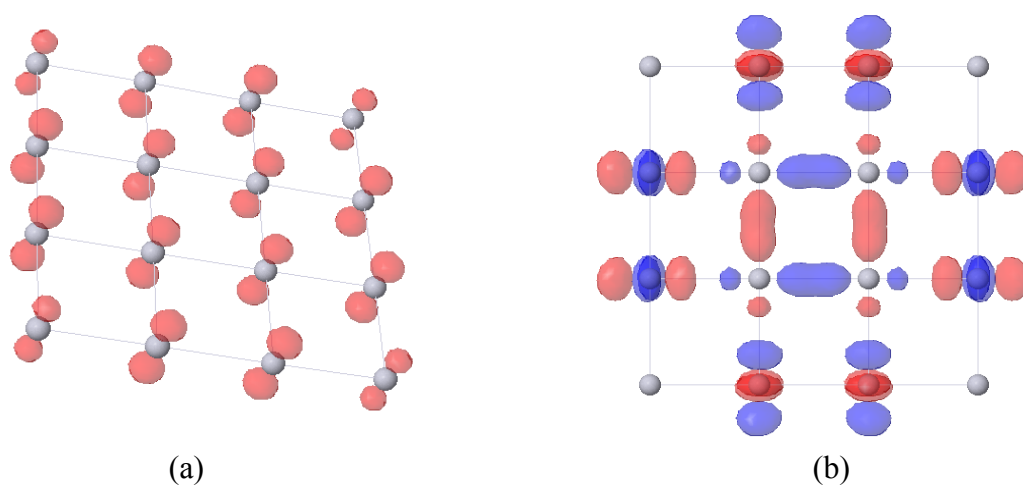


Figura 5.8 - Configuração energética dos orbitais de fronteira do cluster Pt₁₆: (a) orbital molecular de maior energia ocupado - HOMO; (b) orbital molecular de menor energia vazio - LUMO. As esferas cinzas representam os átomos de platina. Imagens geradas no programa Jmol.

5.2 ÂNION METANOSSULFONATO

5.2.1 Resultados da análise exploratória para a geometria do ânion

A estrutura do ânion metanossulfonato otimizada está representada na Figura 5.9. Sua configuração de menor energia, na ausência de campo elétrico externo, apresenta alta simetria. Tal fato é confirmado pelos dados de comprimentos e ângulos de ligações presentes nas Tabelas 5.3 e 5.4.

Na presença de valores crescentes de campo elétrico verifica-se, no entanto, alterações tanto nos comprimentos quanto nos ângulos de ligações (Tabelas 5.3 e 5.4, respectivamente). Essa alteração é mais acentuada em valores mais elevados de campo elétrico (0,500 e 1,000 V/Å) e menos perceptível em valores mais baixos (0,005, 0,010 e 0,100 V/Å). Além disso, ela é característica para cada tipo de ligação.

Para as três ligações S—O, por exemplo, observa-se que de acordo com o aumento da intensidade do campo elétrico aplicado, ocorre uma diminuição dos comprimentos dessas ligações. Esse comprimento (que tem o mesmo valor para as três ligações) diminui de 1,484 Å, na ausência de campo, para 1,465 Å no campo de maior intensidade (1,000 V/Å), ou seja, uma diminuição de 0,019 Å.

Em relação aos ângulos das ligações O—S—O, a tendência observada foi de um

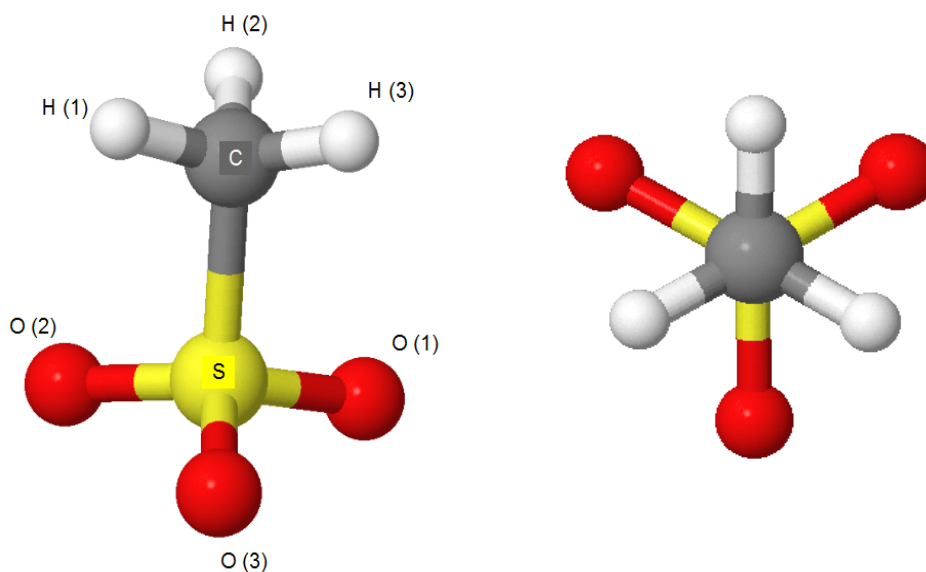


Figura 5.9 - Ânion metanossulfonato otimizado pelo método PM6 em vácuo e na ausência de campo elétrico. À esquerda, estrutura na posição vertical. À direita, visualização a partir do topo. Estruturas visualizadas no programa Jmol.

Tabela 5.3 - Comprimentos de ligações, em ângströms (Å), para o ânion metanossulfonato otimizado pelo método PM6 e submetido a diversos valores de campo elétrico no vácuo.

Ligação	Campo elétrico (V/Å)					
	0,000	0,005	0,010	0,100	0,500	1,000
C-H(1)	1,088	1,088	1,088	1,087	1,080	1,070
C-H(2)	1,088	1,088	1,088	1,087	1,080	1,070
C-H(3)	1,088	1,088	1,088	1,087	1,080	1,070
C-S	1,804	1,806	1,807	1,815	1,862	1,950
S-O(1)	1,484	1,485	1,485	1,483	1,475	1,465
S-O(2)	1,484	1,485	1,485	1,483	1,475	1,465
S-O(3)	1,484	1,485	1,485	1,483	1,475	1,465

aumento gradual de acordo com a intensificação do campo. Do valor inicial de $113,66^\circ$, passou a $117,87^\circ$ quando submetido a um campo elétrico de intensidade igual a $1,000 \text{ V/Å}$. Um aumento, portanto, de $4,21^\circ$.

Uma tendência semelhante ocorre para as ligações C—H. Também neste caso, os comprimentos de ligações sofrem uma diminuição em seus valores, ao passo que os valores de ângulos de ligações apresentam um aumento à medida que se intensifica o campo elétrico.

Na ausência de qualquer campo, os valores para as três ligações C—H é o mesmo: $1,088 \text{ Å}$. Mesmo na presença de campos elétricos de intensidade relativamente baixa ($0,005$ e $0,010 \text{ V/Å}$) não se verifica nenhuma mudança nesses valores. Porém, em intensidades mais elevadas ($0,100$, $0,500$ e $1,000 \text{ V/Å}$), as distâncias dessas ligações diminui, tornando-se $0,018 \text{ Å}$ mais curta no campo de maior intensidade.

Os ângulos das ligações H—C—H sofrem, por sua vez, um aumento da mesma ordem de grandeza do aumento dos ângulos das ligações O—S—O. Passando de $108,40^\circ$, na ausência de campo elétrico, para $112,91^\circ$ sob o campo mais intenso (aumento de $4,51^\circ$).

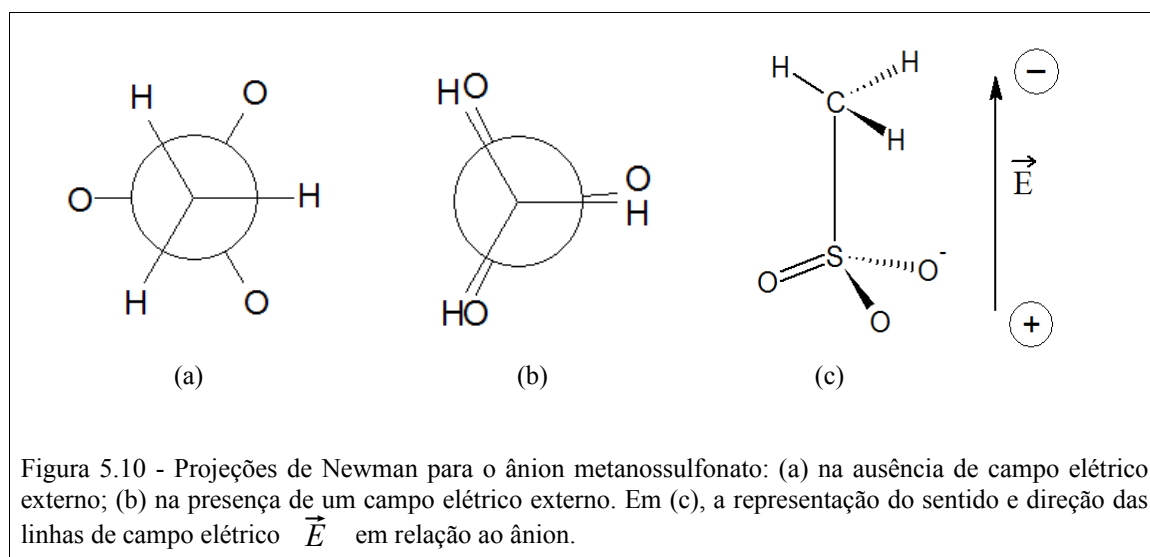
Tabela 5.4 - Ângulos de ligações, em graus, para o ânion metanossulfonato otimizado pelo método PM6 e submetido a diversos valores de campo elétrico no vácuo.

Ângulo	Campo elétrico (V/Å)					
	0,000	0,005	0,010	0,100	0,500	1,000
H(2)-C-H(1)	$108,40^\circ$	$108,48^\circ$	$108,50^\circ$	$108,83^\circ$	$110,39^\circ$	$112,91^\circ$
H(1)-C-H(3)	$108,40^\circ$	$108,48^\circ$	$108,50^\circ$	$108,83^\circ$	$110,39^\circ$	$112,91^\circ$
H(2)-C-H(3)	$108,40^\circ$	$108,48^\circ$	$108,50^\circ$	$108,83^\circ$	$110,39^\circ$	$112,91^\circ$
O(1)-S-O(2)	$113,66^\circ$	$113,68^\circ$	$113,71^\circ$	$114,13^\circ$	$115,91^\circ$	$117,87^\circ$
O(2)-S-O(3)	$113,66^\circ$	$113,68^\circ$	$113,71^\circ$	$114,13^\circ$	$115,91^\circ$	$117,87^\circ$
O(1)-S-O(3)	$113,66^\circ$	$113,68^\circ$	$113,71^\circ$	$114,13^\circ$	$115,91^\circ$	$117,87^\circ$

Diferentemente das ligações S—O e C—H, cuja tendência observada foi de diminuição de seus comprimentos com o aumento da intensidade do campo elétrico, a ligação C—S sofreu um considerável aumento conforme a intensificação do campo externo. Tal aumento verificou-se em todos os valores de campo elétrico aplicados. O aumento total observado para o comprimento dessa ligação, ao longo de toda série de campos elétricos aplicados, foi de 0,146 Å. Esse estiramento da ligação C—S é condizente com a direção do vetor campo elétrico aplicado. Na Figura 5.10(c) é possível visualizar essa direção.

O campo elétrico foi aplicado no sentido do eixo da ligação C—S. Portanto as linhas de campo elétrico encontram-se paralelas a esse eixo. Esse fator introduz um importante efeito na conformação da molécula, indicado pelas Figuras 5.10(a) e 5.10(b), que mostram a conformação adotada pela molécula do ânion na ausência e na presença do campo.

A estrutura de menor energia potencial para o ânion no vácuo, na ausência de qualquer campo elétrico externo, é aquela em que os átomos de hidrogênio estão em posição *alternada* em relação aos átomos de oxigênio. Com a aplicação do campo, ocorre uma rotação da ligação C—S, o que torna os átomos de hidrogênio alinhados aos átomos de oxigênio (a posição *eclipsada*). Nesta posição, os átomos de hidrogênio (parte mais eletropositiva da molécula) são blindados pelos átomos de oxigênio, tornando-se menos expostos às linhas de campo elétrico. Desse modo, sofrem uma menor repulsão do campo de sinal positivo.



5.2.2 Espectro de infravermelho: resultado com o método PM6 e comparação com dados experimentais e DFT

As frequências vibracionais para o ânion metanossulfonato foram calculadas com o

método PM6, bem como com o método DFT, utilizando-se as bases B3LYP/6-311++G(d,p). Os valores obtidos estão reunidos na Tabela 5.5. Para se ter uma ideia quantitativa da eficiência de cada método, calculou-se a diferença ($\Delta\nu$) entre cada frequência calculada e as respectivas frequências experimentais:

$$\Delta\nu = \nu_{calc.} - \nu_{exp.} \quad (5.1)$$

A diferença percentual ($\Delta\nu\%$) para cada frequência, em relação aos valores experimentais foi calculada conforme a equação:

$$\Delta\nu\% = \frac{\Delta\nu}{\nu_{exp.}} \cdot 100\% \quad (5.2)$$

O método PM6 calculou onze dos doze modos de vibrações do ânion metanossulfonato, além de uma frequência negativa ($-34,4 \text{ cm}^{-1}$). A deformação angular fora do plano da ligação carbono-enxofre ($\tau \text{ C-S}$) não está presente entre os modos calculados pelo PM6. Este modo de vibração aparece no cálculo DFT, o que pode ser considerado um

Tabela 5.5 - Frequências vibracionais para o ânion metanossulfonato

Modo de vibração	Exper.*	PM6			DFT		
	$\nu_{exp.} (\text{cm}^{-1})$	$\nu_{calc.} (\text{cm}^{-1})$	$\Delta\nu (\text{cm}^{-1})$	$\Delta\nu \%$	$\nu_{calc.} (\text{cm}^{-1})$	$\Delta\nu (\text{cm}^{-1})$	$\Delta\nu \%$
$\nu_{as} \text{ CH}_3$	3020	2722	-298	-9,87	3123-3141	112	3,71
$\nu_s \text{ CH}_3$	2943	2806	-137	-4,66	3035	92	3,13
$\delta_{as} \text{ CH}_3$	1435	1239	-196	-13,7	1453-1456	19,5	1,36
$\delta_s \text{ CH}_3$	1268	1287	19	1,50	1313	45	3,55
$\nu_{as} \text{ SO}_3$	1177-1200	1087	-102	-8,58	1155-1157	-32,5	-2,74
$\nu_s \text{ SO}_3$	1050	945	-105	-10,0	974	-76	-7,24
$\rho \text{ CH}_3$	960	903	-57	-5,94	945-951	-12	-1,25
$\nu \text{ C-S}$	780	775	-5	-0,64	715	-65	-8,33
$\delta_{as} \text{ SO}_3$	560-550	441	-114	-20,5	490	-65	-11,7
$\delta_s \text{ SO}_3$	560-533	498	-49	-8,97	514	-32,5	-5,95
$\rho \text{ SO}_3$	360-350	285	-70	-19,7	307	-48	-13,5
$\tau \text{ C-S}$	346	—	—	—	225	-121	-35,0
Erro médio (%)				- 8,42	-5,47		

*Fonte: Gerding e Maarsen (1958), Siebert (1957), Simon e Kriegsmann (1965) apud CHWALEBA, D. et al. Sarcosine-methanesulfonic acid (2:1) crystal: X-ray structure, vibrational properties and nature of hydrogen bonds. **Journal of Molecular Structure**. v. 791, n. 1-3, p. 66, jun. , 2006.

** Base utilizada: B3LYP/6-311++G(d,p).

indicativo de limitações do método semi-empírico para o cálculo de espectros vibracionais. A comparação com a frequência experimental, no entanto, é controversa, uma vez que esse modo é inativo na faixa do infravermelho (ver seção 2.7). Além disso, há uma considerável diferença entre o valor calculado pelo método DFT e o suposto valor experimental para o τ C-S (cerca de -121 cm^{-1}).

Com relação às demais frequências, houve, em geral, uma subestimativa dos valores calculados perante os valores experimentais. Essa tendência foi observada tanto para o método PM6 quanto para o método DFT. Os erros médios (ou desvios) foram de $-8,42\%$ e $-5,47\%$ para cada método, respectivamente. Na Figura 5.11 tem-se um gráfico comparativo dos resultados obtidos por ambos os métodos em relação aos valores experimentais, que foram tomados como referência.

No caso do método PM6, o erro médio está dentro dos limites de erro preconizado por Stewart (2008), que é de 14% , ou $114,2\text{ cm}^{-1}$ (ver seção 2.3.2.1). Considerando-se os valores individuais de frequências vibracionais, os maiores desvios, em cm^{-1} , foram nos valores mais altos de frequências, como mostra o desvio para as deformações axiais assimétrica e simétrica do grupo metila ($\nu_{\text{as}}\text{ CH}_3$ e $\nu_{\text{s}}\text{ CH}_3$, respectivamente), e para a deformação angular assimétrica desse mesmo grupo ($\delta_{\text{as}}\text{ CH}_3$). Os desvios para os valores foram iguais a -298 cm^{-1} , -137 cm^{-1} e -196 cm^{-1} , respectivamente (Tabela 5.5). Para as demais frequências vibracionais, os valores obtidos estão dentro do limite de erro esperado.

A principal diferença entre ambos os métodos encontra-se nas intensidades das

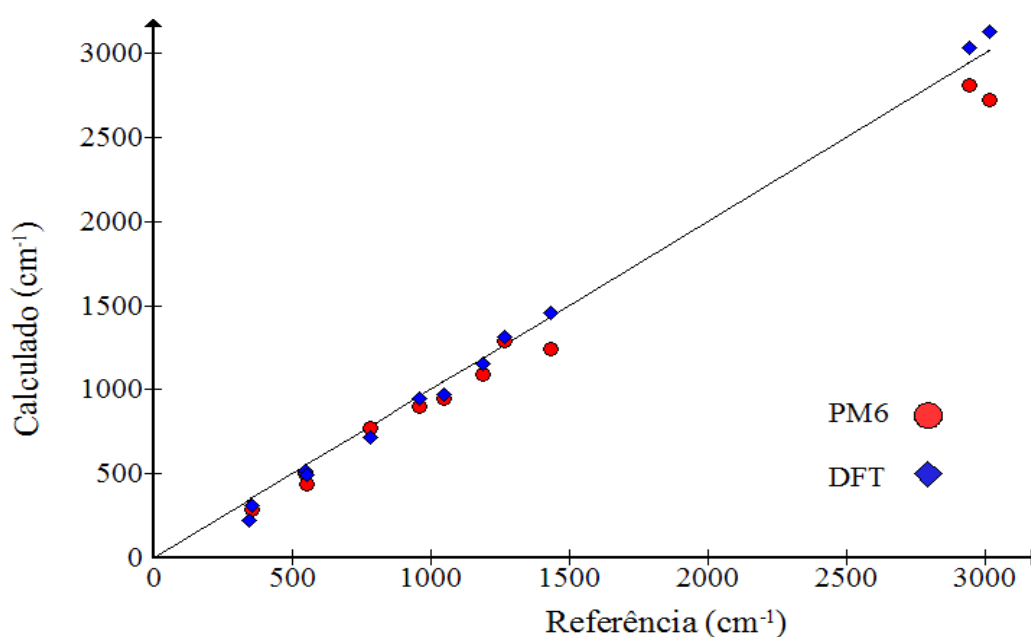


Figura 5.11 - Valores PM6 e DFT de frequências vibracionais versus valores experimentais para o ânion metanossulfonato.

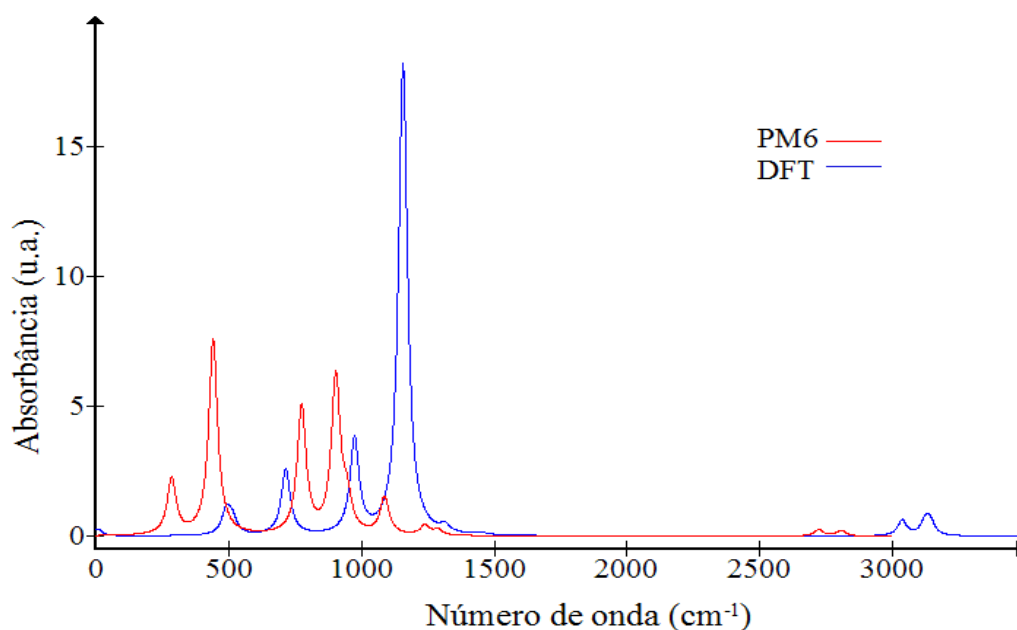


Figura 5.12 - Espectros teóricos de infravermelho para o ânion metanossulfonato. A linha em azul indica o espectro obtido pelo método DFT. Em vermelho, o espectro calculado a partir do método PM6. Visualizados mediante o programa Molden (SCHAFTENAAR, 2009).

bandas calculadas, conforme é visto nos espectros da Figura 5.12. Entretanto, em razão da ausência de espectros experimentais para o ânion livre, não se pode afirmar qual dos dois métodos alcançou uma maior concordância com a realidade para esse parâmetro.

5.2.3 Influência do campo elétrico nas frequências vibracionais do ânion (efeito Stark)

O efeito Stark sobre o ânion metanossulfonato é observado em todas as frequências vibracionais calculadas. A Tabela 5.6 apresenta os valores dessas frequências em campos elétricos de intensidade crescente. Nas seções seguintes, são discutidas a influência do campo elétrico e suas implicações para as frequências vibracionais de cada grupo constituinte do ânion.

5.2.3.1 Grupo metila CH_3

As frequências de absorção do grupo CH_3 sofrem influência do campo elétrico aplicado. Porém essa influência depende não apenas da intensidade do campo, mas também do modo de vibração em questão. Na Tabela 5.6 é possível verificar algumas tendências de deslocamento das frequências de absorção, além do grau de influência do campo elétrico para os principais modos de vibração do ânion metanossulfonato.

Tabela 5.6 - Valores de frequências vibracionais (em cm^{-1}) para o ânion metanossulfonato submetido a diversos valores de campo elétrico no vácuo.

Modo de vibração	Campo elétrico ($\text{V}/\text{\AA}$)						$\Delta\nu$ (cm^{-1})
	0,000	0,005	0,010	0,100	0,500	1,000	
$\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$	2721,9	2720,0	2720,2	2723,6	2737,8	2756,6	34,7
$\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$	2805,9	2802,9	2802,9	2803,4	2805,2	2809,7	3,8
$\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$	1239,1	1242,0	1242,2	1245,6	1258,5	1270,6	31,5
$\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$	1287,4	1289,1	1288,9	1284,4	1253,0	1175,9	-111,5
$\nu_{\text{as}} \text{SO}_3$	1086,5	1089,6	1089,7	1092,3	1103,3	1117,2	30,7
$\nu_{\text{s}} \text{SO}_3$	944,9	944,3	944,2	942,2	936,1	933,1	-11,8
ρCH_3	903,2	903,9	903,8	902,1	889,6	854,8	-48,4
$\nu \text{C-S}$	774,8	775,0	774,4	763,5	701,6	581,0	-193,8
$\delta_{\text{as}} \text{SO}_3$	441,4	442,1	442,0	441,1	437,7	434,9	-6,5
$\delta_{\text{s}} \text{SO}_3$	498,1	500,2	500,1	499,2	495,1	481,7	-16,4
ρSO_3	285,1	289,2	289,2	289,4	289,9	287,3	2,2
$\tau \text{C-S}$	—	—	—	—	—	—	—

No caso do grupo CH_3 , tem-se dois grupos de deformações: as deformações angulares (δ) e as deformações axiais (ν), que por sua vez podem ser simétricas ou assimétricas. De acordo com essa característica da deformação, observa-se uma tendência distinta. Para as deformações assimétricas do grupo CH_3 , à proporção que aumenta-se a intensidade do campo elétrico aplicado, ocorre um razoável deslocamento da banda de absorção para frequências mais elevadas. Para a deformação axial assimétrica (ν_{as}) do grupo CH_3 , a diferença de frequência vibracional ($\Delta\nu$) sob o campo elétrico mais intenso (1,000 $\text{V}/\text{\AA}$) e o grupo na ausência de qualquer campo elétrico, é igual a 34,7 cm^{-1} . Esse valor está próximo da diferença de frequência vibracional para a deformação angular assimétrica (δ_{as}): 31,5 cm^{-1} .

Por outro lado, a frequência da deformação angular simétrica (δ_{s}) do grupo CH_3 apresentou um deslocamento para valores menores de acordo com o aumento de intensidade do campo elétrico aplicado. A diferença de frequência vibracional calculada foi de -111,5 cm^{-1} . Já para a deformação axial simétrica (ν_{s}), essa diferença foi muito pouco significativa ($\Delta\nu = 3,8 \text{ cm}^{-1}$), demonstrando que este tipo de deformação é pouco suscetível à influência do campo elétrico externo.

Levando-se em consideração a diminuição dos comprimentos das ligações C—H com o aumento da intensidade do campo aplicado, poderia-se esperar, de um modo geral, um deslocamento das frequências vibracionais do grupo CH_3 para números de onda mais

elevados. Tal fato seria decorrência do aumento na constante de força das ligações C—H, que por sua vez exigiria valores maiores de energia para que esses mesmos níveis vibracionais fossem excitados. No entanto, como descrito anteriormente, apenas as deformações assimétricas exibem esse comportamento, ao passo que as deformações simétricas apresentam um comportamento contrário ao esperado (no caso, a deformação angular simétrica) ou simplesmente não sofrem alterações significativas (o caso da deformação axial simétrica).

Para se compreender esses fatos, torna-se necessária a análise conformacional da estrutura do ânion em relação ao campo elétrico. Como já mencionado (seção 5.2.1), a presença do campo elétrico de sinal positivo causa uma rotação da ligação C—S em torno de seu próprio eixo, alinhando os átomos de hidrogênio aos átomos de oxigênio. Com a blindagem dos átomos de hidrogênio resultante dessa rotação, a repulsão desses átomos ao campo é amenizada. Esse efeito acaba por contrabalançar o efeito que o encurtamento das ligações teria sobre as frequências calculadas, e assim, a despeito da diminuição dos comprimentos das ligações C—H, os níveis de energia vibracionais para as deformações simétricas são deslocados para frequências menores, ou aumentam muito pouco (deformações angular e axial simétricas, respectivamente).

Já para as deformações assimétricas, o efeito de blindagem pelos átomos de oxigênio tem um efeito oposto. A variação $\Delta\nu$ para os modos de deformação axial e angular assimétricas (ν_a e δ_a) revela um aumento respectivo de $34,7\text{ cm}^{-1}$ e $31,5\text{ cm}^{-1}$.

Tal aumento pode ser atribuído à própria característica dessas deformações. Sendo assimétricas, tais deformações expõem, necessariamente, os átomos de hidrogênio às linhas de campo elétrico. Para que esse tipo de deformação ocorra, portanto, as ligações C—H devem superar a repulsão proveniente de tais linhas, o que resulta em um deslocamento dos níveis de energia vibracionais para números de ondas maiores.

5.2.3.2 Ligação C—S

A maior diferença de frequência vibracional observada entre todas as ligações da molécula do ânion foi apresentada pela deformação axial da ligação C—S ($\nu_{\text{C-S}}$): $-193,8\text{ cm}^{-1}$. Isso mostra que em campos elétricos mais intensos, a energia necessária para excitar os níveis de energia vibracionais para essa ligação é muito menor.

Essa diminuição da frequência de vibração para números de onda menores está de acordo com o considerável aumento no comprimento dessa ligação (seção 5.2.1). Como consequência desse aumento, a energia de ligação diminui, levando também à diminuição da

constante de força para essa ligação.

5.2.3.3 Grupo SO_3

Dos cinco tipos de deformações calculadas pelo método PM6 para o grupo SO_3 , três exibem um deslocamento de suas bandas de absorção para valores mais baixos: as deformações angulares simétrica e assimétrica (δ_s e δ_{as} , respectivamente) e a deformação axial simétrica (ν_s). A quarta e a quinta deformações (a axial assimétrica - ν_{as} , e a "torcedura", $\rho \text{ SO}_3$) apresentam um aumento para valores mais altos.

O valor desse deslocamento para as deformações simétricas são da mesma ordem de grandeza: $-16,4 \text{ cm}^{-1}$ (para a δ_s) e $-11,8 \text{ cm}^{-1}$ (para a ν_s). Já para a deformação angular assimétrica, a diminuição foi menos pronunciada (apenas $-6,5 \text{ cm}^{-1}$), e para a deformação axial assimétrica houve um aumento de $30,7 \text{ cm}^{-1}$. Para as três primeiras deformações, o comportamento dessas bandas parece estar em contradição frente à redução dos comprimentos das ligações S—O causada pela intensificação do campo elétrico. Deve-se levar em conta, no entanto, o efeito que as linhas de campo elétrico tem sobre a simetria da molécula como um todo. O campo de sinal positivo estabiliza a carga negativa do ânion e favorece as vibrações que ocorrem de modo simétrico ao longo dessas linhas, ao mesmo tempo que dificulta as vibrações que ocorram de modo adjacente a elas. Assim, as deformações assimétricas do grupo SO_3 ou exibem um aumento em suas frequências vibracionais, ou uma diminuição muito reduzida, ao passo que as deformações simétricas apresentam uma diminuição mais acentuada nesses valores.

Com relação à deformação angular assimétrica no plano ($\rho \text{ SO}_3$), observou-se uma menor influência do campo elétrico sobre seu valor de frequência vibracional. Entretanto, o aumento de $2,2 \text{ cm}^{-1}$ está de acordo com o esperado, já que esse tipo de vibração envolve o deslocamento dos grupos que estão nas extremidades da molécula (ou seja, os grupos CH_3 e SO_3). Tal vibração deixa o grupo menos eletronegativo da molécula (o grupo CH_3) mais exposto às linhas de campo elétrico externo (que apresentam sinal positivo).

5.2.4 Taxa de variação Stark do $\delta_s \text{ CH}_3$ e momento dipolar em valores de campo elétrico próximos ao experimental

Os valores de campo elétrico que resultaram em uma variação linear na frequência vibracional da deformação angular simétrica do grupo CH_3 ($\delta_s \text{ CH}_3$) estão situados entre 0,025

a 0,150 V/Å. Ocorre também, nesse intervalo, uma diminuição constante no número de onda desse tipo de deformação. Entretanto, o valor dessa frequência, na ausência de campo elétrico é ligeiramente menor que o seu valor sob um campo de 0,025 V/Å. Como para as situações descritas anteriormente, esse fato pode ser explicado pela conformação eclipsada adotada pelo ânion na presença do campo elétrico.

A Tabela 5.7 relaciona os valores de δ_s CH₃ obtidos e os respectivos momentos de dipolo para o ânion em cada um dos campos aplicados.

Na Figura 5.13(a) pode-se verificar a variação quase linear da frequência vibracional do modo δ_s CH₃ em relação ao aumento da intensidade do campo elétrico externo. Em virtude do leve desvio do comportamento linear entre 0,000 e 0,025 V/Å, a melhor reta foi calculada através da regressão linear dos valores. A reta calculada pode ser representada pela seguinte equação:

$$y = -43,429x + 1288,6 \quad (5.3)$$

A taxa de variação Stark (Δ_{stark}) para a deformação angular simétrica do grupo CH₃ pode ser identificada aqui como o coeficiente angular da equação (5.3), ou seja:

$$\Delta_{\text{stark}} = -43,4 \text{ cm}^{-1}/\text{V}\cdot\text{\AA}^{-1}$$

Já a variação do momento dipolar do ânion, em função do campo elétrico aplicado, revelou-se perfeitamente linear, conforme ilustra o gráfico da Figura 5.13(b). A equação de reta que define esse comportamento é:

$$y = -4,127x + 4,678 \quad (5.4)$$

Tabela 5.7 - Valores de δ_s CH₃ e de momento dipolar em diversos campos elétricos.

Campo elétrico (V/Å)	δ_s CH ₃ (cm ⁻¹)	Momento dipolar (ânion) (D)
0,000	1287,4	4,677
0,025	1288,2	4,575
0,050	1287,0	4,472
0,075	1285,7	4,369
0,100	1284,4	4,266
0,125	1283,0	4,162
0,150	1281,6	4,058

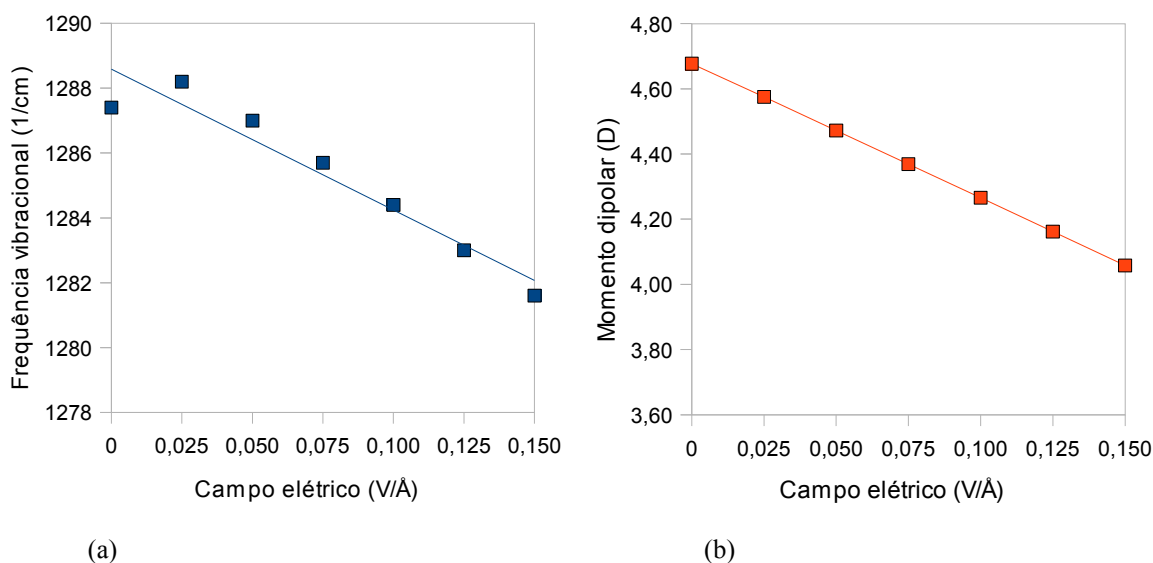


Figura 5.13 - (a) variação da frequência vibracional da deformação angular simétrica do grupo CH_3 ($\delta_s \text{CH}_3$) em função da intensidade do campo elétrico externo. A reta representa a regressão linear para os valores obtidos; (b) variação do momento dipolar do ânion metanossulfonato em relação ao campo externo.

O coeficiente angular da equação (5.4) corresponde à constante de proporcionalidade entre a variação do momento dipolar e o campo aplicado. Essa constante de proporcionalidade reflete uma importante propriedade molecular do ânion metanossulfonato - a sua polarizabilidade (α). Considerando-se esse valor em módulo, tem-se $\alpha = 4,127 \text{ D/V.Å}^{-1}$. Realizando-se a análise dimensional adequada, obtêm-se o valor de $\alpha = 1,377 \cdot 10^{-39} \text{ C}^2 \cdot \text{m}^2 \cdot \text{J}^{-1}$.

A partir do valor da polarizabilidade, é possível calcular a polarizabilidade volumar (α') utilizando-se a equação (2.21), com $\epsilon_0 = 8,85419 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{J}^{-1}$. Desse modo obtêm-se $\alpha' = 12,372 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$, ou ainda, $\alpha' = 12,372 \text{ Å}^3$. Todas as propriedades deduzidas para o ânion encontram-se reunidas na Tabela 5.8. Uma comparação com valores experimentais não foi possível, uma vez que tais valores não foram encontrados na literatura.

As dimensões dos valores calculados indica um valor de polarizabilidade relativamente alto¹ para o ânion metanossulfonato, além de um elevado momento dipolar, em virtude, naturalmente, de sua carga negativa.

Tabela 5.8 - Momento dipolar (μ), taxa de variação Stark (Δ_{stark}), polarizabilidade (α) e polarizabilidade volumar (α') para o ânion metanossulfonato.

μ (D)	Δ_{stark} ($\text{cm}^{-1}/\text{V.Å}^{-1}$)	α ($\text{C}^2 \cdot \text{m}^2 \cdot \text{J}^{-1}$)	α' (Å^3)
4,677	-43,4	$1,377 \cdot 10^{-39}$	12,372

¹ Em comparação com espécies polares não carregadas, como por exemplo, H_2O (cujos valores correspondem a $\mu = 1,85 \text{ D}$, $\alpha = 1,65 \cdot 10^{-40} \text{ C}^2 \cdot \text{m}^2 \cdot \text{J}^{-1}$ e $\alpha' = 1,48 \text{ Å}^3$) e HCl ($\mu = 1,08 \text{ D}$, $\alpha = 2,93 \cdot 10^{-40} \text{ C}^2 \cdot \text{m}^2 \cdot \text{J}^{-1}$ e $\alpha' = 2,63 \text{ Å}^3$) (ATKINS; PAULA, 2006).

5.2.5 Orbitais de fronteira e entalpias de formação

A configuração dos orbitais moleculares HOMO-LUMO do ânion metanossulfonato está indicada na Figura 5.14. O orbital de maior energia ocupado corresponde aos orbitais *p* dos átomos de oxigênio, onde a carga elétrica negativa está concentrada. Essa concentração de carga nos átomos de oxigênio pode ser atribuída a sua maior eletronegatividade em relação aos demais átomos que constituem o ânion. É por meio desse orbital, portanto, que a interação metal-adsorvato ocorrerá. Ao longo da série de campos aplicados, não foram observadas alterações no formato dos orbitais moleculares de fronteira, indicando assim que estes sofrem pouca influência do campo externo.

Os valores de entalpia de formação, em cada intensidade de campo externo estão relacionados na Tabela 5.9. Um ligeiro aumento é observado (tornando-se menos negativo), indicando uma pequena diminuição na estabilidade desse composto de acordo com o aumento da intensidade do campo elétrico aplicado. Este fato pode ser relacionado à conformação eclipsada (de menor estabilidade) adotada pelo ânion sob o campo externo.

Tabela 5.9 - Valores de entalpia de formação para o ânion metanossulfonato em diferentes valores de campo elétrico externo.

Campo elétrico (V/Å)	0,000	0,025	0,050	0,075	0,100	0,125	0,150
$\Delta_f H$ (kJ/mol)	-714,902	-712,899	-710,952	-709,063	-707,230	-705,456	-703,739

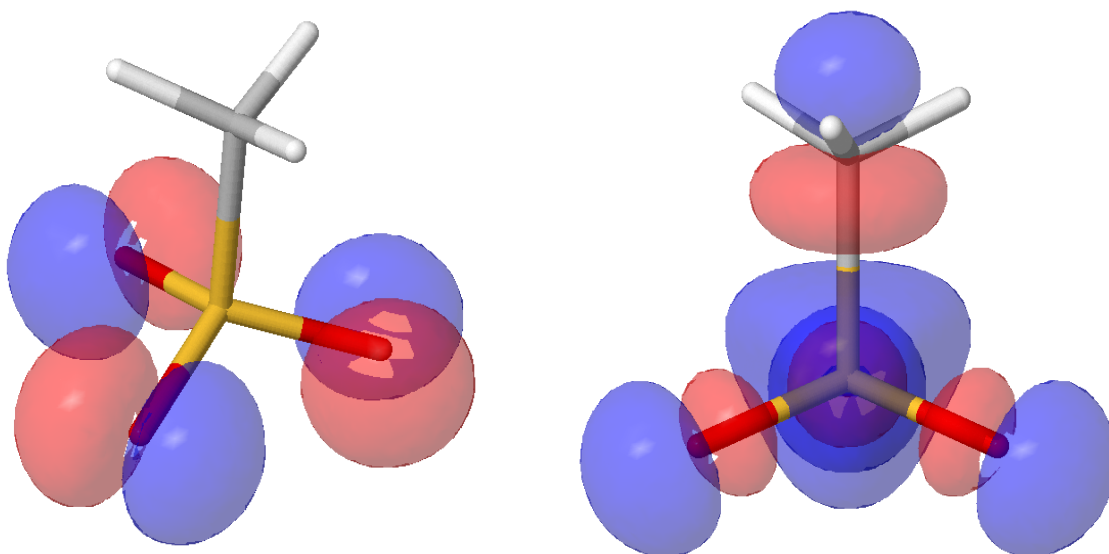


Figura 5.14 - Orbitais moleculares de fronteira para o ânion metanossulfonato na ausência de um campo elétrico externo. Esquerda: HOMO; à direita: LUMO. As cores azul e vermelho nos diagramas de contorno indicam funções de onda com sinais algébricos opostos. Visualizados no programa Jmol.

5.2.6 Geometria do ânion, momento dipolar e frequência vibracional do modo δ_s CH₃ em meio aquoso

O ânion metanossulfonato foi também submetido aos valores de campo situados entre 0,0 e 0,150 V/Å em um meio com alta permissividade relativa. Para obter uma simulação do meio aquoso, o valor da permissividade relativa da água ($\epsilon = 78,4$) foi utilizada. Os dados geométricos referentes a esses cálculos encontram-se reunidos nas Tabelas 5.10 e 5.11. Algumas diferenças podem ser observadas em relação ao ânion no vácuo (Tabelas 5.3 e 5.4). A primeira delas está no comportamento das ligações C—H e S—O para o ânion em um meio aquoso. Com a intensificação do campo, esses dois tipos de ligações sofrem um aumento em seus comprimentos de ligações. A segunda diferença refere-se à ligação C—S, que sofre uma diminuição em seu comprimento sob campos mais intensos. Os ângulos das ligações H—C—H e O—S—O, por sua vez, apresentam uma diminuição, em contraste do observado para esses ângulos no vácuo.

O comportamento do ânion diante do campo elétrico em um meio de permissividade

Tabela 5.10 - Comprimentos de ligações, em ângströms (Å), para o ânion metanossulfonato submetido a diversos valores de campo elétrico e levando-se em conta a permissividade relativa da água.

Ligação	Campo elétrico (V/Å)						
	0,000	0,025	0,050	0,075	0,100	0,125	0,150
C-H(1)	1,088	1,104	1,104	1,103	1,102	1,103	1,102
C-H(2)	1,088	1,104	1,103	1,103	1,102	1,103	1,103
C-H(3)	1,088	1,104	1,103	1,103	1,102	1,103	1,103
C-S	1,806	1,723	1,724	1,729	1,732	1,729	1,729
S-O(1)	1,485	1,503	1,502	1,501	1,500	1,500	1,499
S-O(2)	1,485	1,503	1,502	1,501	1,500	1,500	1,499
S-O(3)	1,485	1,504	1,502	1,501	1,501	1,502	1,502

Tabela 5.11 - Ângulos de ligações, em graus, para o ânion metanossulfonato submetido a diversos valores de campo elétrico e levando-se em conta a permissividade relativa da água.

Ligação	Campo elétrico (V/Å)						
	0,000	0,025	0,050	0,075	0,100	0,125	0,150
H(1)-C-H(2)	108,5°	104,9°	104,7°	105,2°	105,3°	104,9°	104,9°
H(2)-C-H(3)	108,5°	104,8°	105,4°	105,1°	105,3°	104,8°	104,8°
H(3)-C-H(1)	108,5°	104,9°	104,9°	105,1°	105,3°	104,9°	104,9°
O(1)-S-O(2)	113,7°	109,9°	110,1°	110,3°	110,6°	110,8°	110,8°
O(2)-S-O(3)	113,7°	109,7°	110,1°	110,2°	110,5°	110,1°	110,1°
O(3)-S-O(1)	113,7°	109,9°	110,4°	110,4°	110,6°	110,3°	110,3°

Tabela 5.12 - Valores de $\delta_s \text{CH}_3$ e de momento dipolar em meio aquoso e em diversos campos elétricos.

Campo elétrico (V/Å)	$\delta_s \text{CH}_3$ (cm^{-1})	Momento dipolar do ânion (D)
0,000	1248,3	8,515
0,025	1259,0	8,343
0,050	1262,2	8,163
0,075	1263,5	7,995
0,100	1268,6	7,810
0,125	1261,9	7,636
0,150	1274,1	7,450

relativa elevada é bem diferente daquele onde o ânion encontra-se no vácuo. Por essa razão é de se esperar que outras propriedades como o momento dipolar e as frequências vibracionais também sejam diferentes. Verificando os dados da Tabela 5.12, é possível afirmar que isso de fato acontece. Os valores de momento dipolar para o ânion em meio aquoso é mais elevado que os valores para o ânion no vácuo (Tabela 5.7). No entanto, o comportamento dessa propriedade perante o campo externo é o mesmo nos dois casos, ou seja, há a diminuição em seu valor à medida que o campo se torna mais intenso.

Já para a frequência vibracional da deformação angular simétrica do grupo metila ($\delta_s \text{CH}_3$), observou-se um deslocamento para números de ondas maiores conforme o campo externo se intensificava. O gráfico da Figura 5.15 ilustra esse comportamento. A inclinação da reta é positiva, ao contrário do que ocorre para essa deformação quando o ânion encontra-se

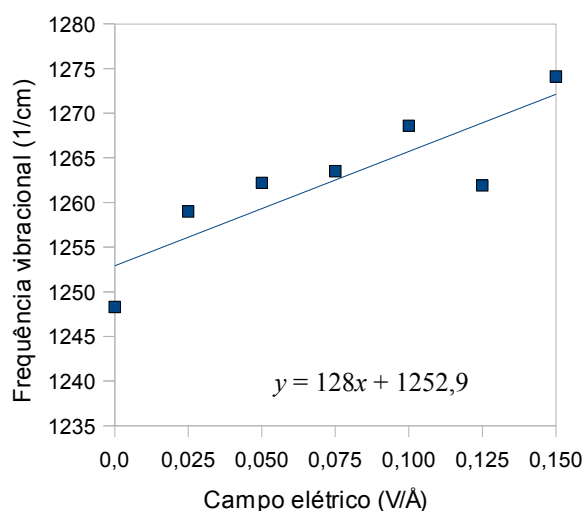


Figura 5.15 - Variação da frequência vibracional (em n° de onda) da deformação angular simétrica do grupo metila ($\delta_s \text{CH}_3$) em função do campo aplicado. A linha em azul representa a melhor reta obtida por regressão linear (equação acima).

no vácuo (Figura 5.14a). Isso indica a influência decisiva da permissividade relativa do meio onde o ânion se encontra sobre a frequência dessa deformação. A equação da melhor reta obtida pela regressão linear dos dados é definida por:

$$y = 128x + 1252,9 \quad (5.5)$$

e a taxa de variação Stark é, portanto: $\Delta_{\text{stark}} = 128 \text{ cm}^{-1} / \text{V} \cdot \text{\AA}^{-1}$.

5.3 SISTEMA ÂNION-Pt₁₀(111)

5.3.1 Resultados da análise exploratória para os dados geométricos

A quimissorção do ânion CH_3SO_3^- em uma superfície de platina (111) foi analisada em um cluster com duas camadas, Pt₁₀ (111). A geometria de adsorção mais estável obtida neste cluster é aquela com a configuração C_{3v}, uma vez que qualquer outra configuração resultou em intensa repulsão entre o ânion e os átomos superficiais após a otimização. Tal geometria está em concordância com os resultados experimentais para esse tipo de superfície (GARCIA, 1997). Os valores de comprimentos e ângulos das ligações estão presentes na Tabela 5.13 e 5.14, respectivamente².

Tomando por base o sistema ânion-Pt₁₀ (111) otimizado, diversos valores de campo elétrico, $\vec{E}$, foram aplicados de forma perpendicular a superfície do cluster, como pode ser visto na Figura 5.16. Os valores foram escolhidos de maneira que abrangessem uma ampla faixa de intensidades, permitindo assim uma visão preliminar do comportamento do sistema sob o campo.

Analisando-se os resultados obtidos, pode-se afirmar que campos de pequena intensidade, como 0,005 e 0,010 V/Å, exercem pouca influência na maioria dos comprimentos e ângulos de ligações do ânion adsorvido. A única exceção é vista no comprimento da ligação O(3)–Pt, que apresenta uma leve diminuição (cerca de 0,017Å) em relação ao sistema sem o campo.

De maneira semelhante, o ângulo da ligação O(1)–S–O(3) sofre uma sensível diminuição sob os campos de 0,005 e 0,010 V/Å. Para as demais ligações, porém, apenas em

² Embora os sistemas não sejam rigorosamente simétricos, já que os comprimentos e ângulos de ligações do ânion adsorvido apresentam variações sob o campo externo (como será discutido no decorrer desta seção), a notação C_{3v} será mantida ao se referir à geometria de adsorção nos sistemas (111), pois é a que melhor descreve a geometria dos referidos sistemas.

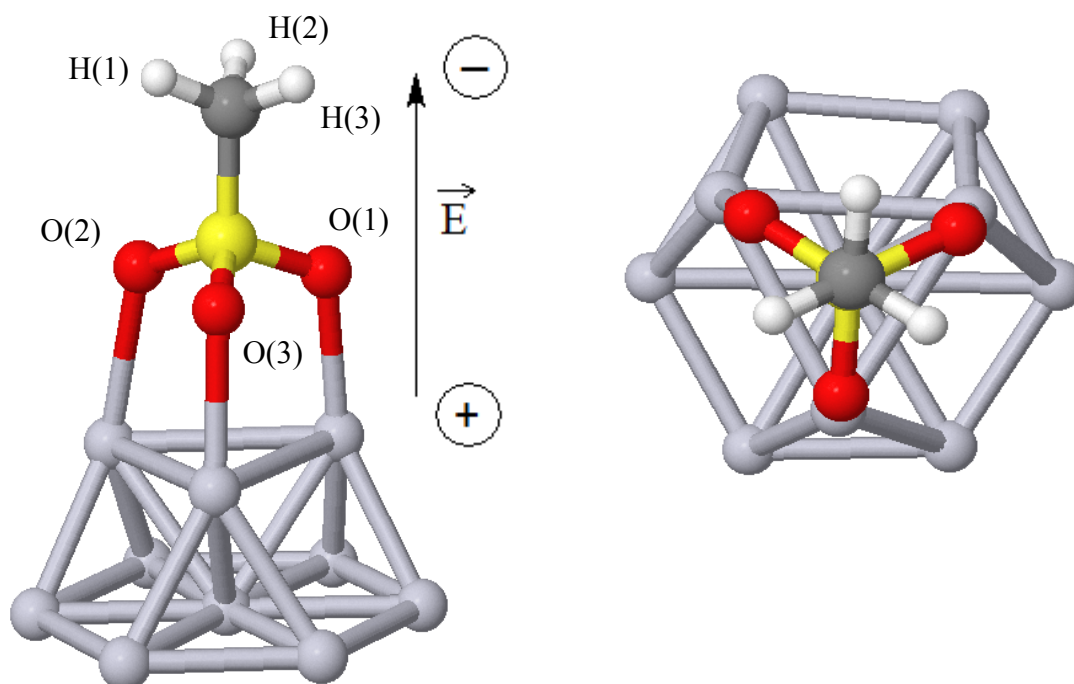


Figura 5.16 - Modelo para a adsorção do ânion metanossulfonato em superfície de platina (111). À esquerda: visão lateral; à direita: visão do topo. Imagens geradas no programa Jmol.

Tabela 5.13 - Comprimentos de ligações, em ângströms (Å), para o ânion metanossulfonato adsorvido em Pt₁₀ (111) e submetido a diversos valores de campo elétrico.

Ligação	Campo elétrico (V/Å)					
	0,000	0,005	0,010	0,100	0,500	1,000
C-H(1)	1,106	1,106	1,106	1,108	1,119	1,137
C-H(2)	1,106	1,106	1,106	1,109	1,119	1,137
C-H(3)	1,106	1,106	1,106	1,108	1,119	1,137
C-S	1,717	1,717	1,717	1,708	1,674	1,631
S-O(1)	1,530	1,530	1,530	1,527	1,517	1,562
S-O(2)	1,524	1,521	1,522	1,538	1,529	1,560
S-O(3)	1,485	1,488	1,489	1,486	1,546	1,534
O(1)-Pt	2,259	2,259	2,258	2,256	2,282	2,170
O(2)-Pt	2,273	2,283	2,282	2,226	2,233	2,170
O(3)-Pt	2,454	2,437	2,436	2,445	2,197	2,241

campos mais intensos é possível observar influências significativas. Para os campos 0,100, 0,500 e 1,000 V/Å observa-se uma diminuição progressiva dos ângulos H–C–H e O–S–O (Tabela 5.14). Essa diminuição acontece de maneira simultânea à diminuição do comprimento da ligação C–S e ao aumento no comprimento das ligações C–H do grupo metila. Esse comportamento é visto claramente na análise gráfica da Figura 5.17.

Já as ligações S–O apresentam, em geral, um aumento em seus comprimentos à

Tabela 5.14 - Ângulos de ligações, em graus, para o ânion metanossulfonato adsorvido em Pt₁₀ (111) e submetido a diversos valores de campo elétrico.

Ângulo	Campo elétrico (V/Å)					
	0,000	0,005	0,010	0,100	0,500	1,000
H(1)-C-H(2)	105,2°	105,2°	105,2°	104,7°	102,2°	98,2°
H(3)-C-H(1)	105,3°	105,3°	105,3°	104,7°	102,3°	98,2°
H(2)-C-H(3)	105,2°	105,2°	105,2°	104,7°	102,1°	98,1°
O(1)-S-O(3)	108,5°	108,4°	108,3°	108,7°	105,2°	102,6°
O(3)-S-O(2)	109,0°	109,1°	109,1°	108,1°	104,8°	102,6°
O(2)-S-O(1)	107,8°	107,9°	107,8°	106,6°	105,0°	101,0°

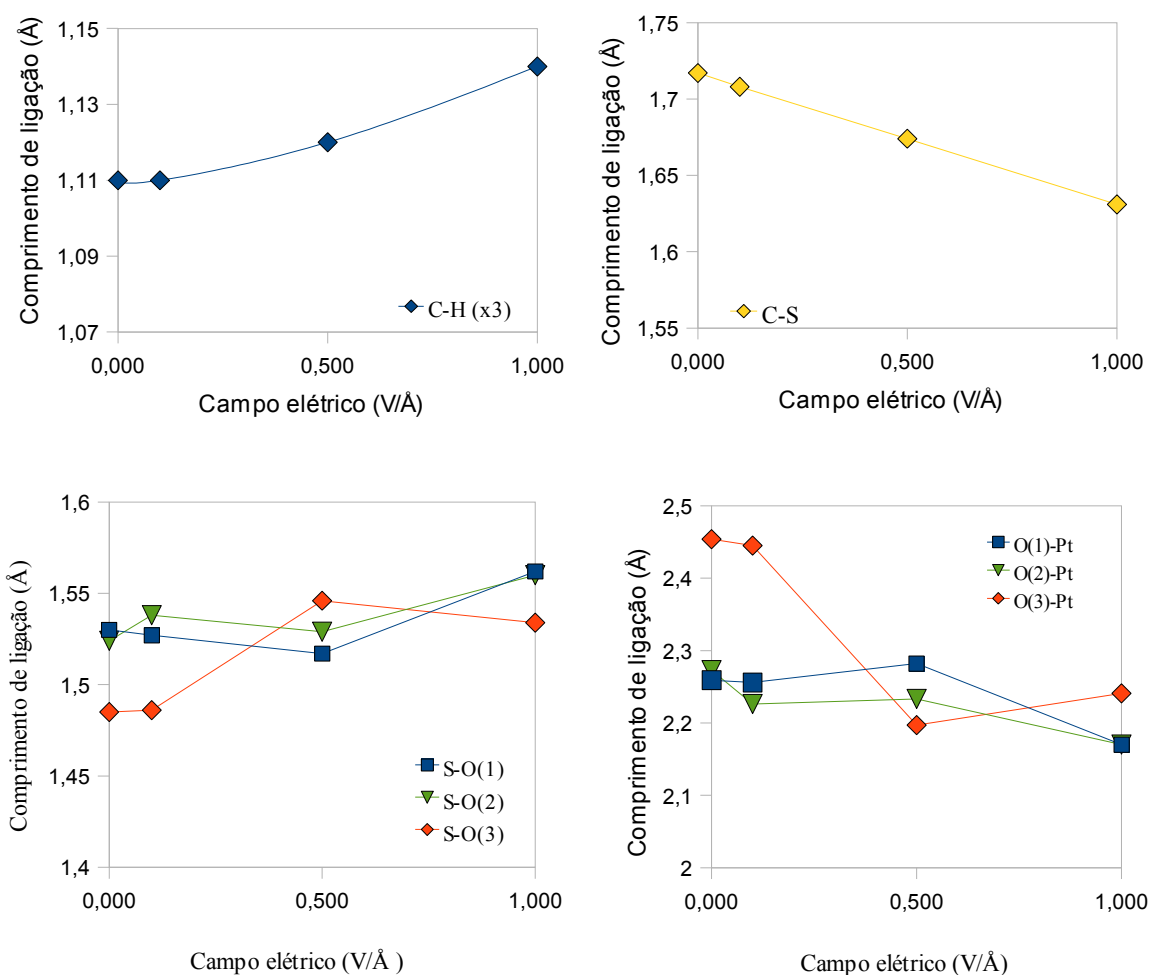


Figura 5.17 - Análise gráfica da variação dos comprimentos de ligações do ânion metanossulfonato adsorvido no cluster Pt₁₀ (111), em função do campo elétrico aplicado.

medida que a intensidade do campo aplicado aumenta. A distância do ânion à superfície do cluster, por outro lado, sofre uma visível diminuição. Essa diminuição é representada pelo encurtamento das ligações O–Pt. Da ausência de campo elétrico até o valor mais elevado de

$\vec{E}$, observa-se uma diminuição média de 0,135 Å. Tal efeito pode ser atribuído, naturalmente, à atração eletrostática mais intensa entre a superfície do cluster e o ânion com o aumento do valor de campo elétrico positivo.

O ânion metanossulfonato apresenta, na maioria dos campos aplicados, uma configuração alternada, com os átomos de hidrogênio fora de alinhamento com os átomos de oxigênio. Esse alinhamento acontece apenas quando o sistema é submetido ao campo mais intenso, de 1,000 V/Å. Neste caso, a molécula assume uma configuração eclipsada.

Ainda em relação às ligações O–Pt, pode-se notar a maior distância assumida por uma dessas ligações com relação às duas outras. A ligação O(3)–Pt apresenta, na ausência de campo, um valor de comprimento de ligação um pouco maior que as outras ligações O–Pt (Figura 5.17). Essa diferença sugere uma interação um pouco menos intensa com o átomo de platina, apontando para uma interação de natureza eletrostática, ao invés de uma interação essencialmente covalente. Ao mesmo tempo, a ligação desse oxigênio com o átomo de enxofre (ou seja, a ligação S–O(3)) é a mais curta entre as três ligações S–O da molécula. No entanto, sob campos elétricos mais intensos, os valores de comprimento das três ligações S–O e das três ligações O–Pt tendem a se aproximar, dificultando qualquer afirmação sobre tendências de rompimento de ligações.

5.3.2 Resultados da análise exploratória para o momento dipolar e a distribuição e transferência de carga

Os valores obtidos para a carga total do ânion e o seu momento dipolar, bem como o momento dipolar para o grupo metila, em diferentes valores de campo elétrico, estão listados na Tabela 5.15. Em relação à carga do ânion, a diminuição em seu valor pode ser considerado um indicativo da transferência de carga do ânion para os átomos de platina. Na Figura 5.18(a) pode-se visualizar esse processo, que acontece de forma linear. No campo mais intenso, a

Tabela 5.15 - Valores para a carga (múltiplo de e) e para o momento dipolar do ânion ($\mu_{\text{ânion}}$) e do grupo metila (μ_{metila}) em diferentes valores de campo elétrico.

	Campo elétrico (V/Å)					
	0,000	0,005	0,010	0,100	0,500	1,000
Carga do ânion (e)	-0,442	-0,446	-0,443	-0,396	-0,248	-0,077
$\mu_{\text{ânion}}$ (D)	7,156	7,191	7,334	7,636	9,455	11,718
μ_{metila} (D)	0,145	0,136	0,128	0,145	1,168	2,493

carga do ânion aproxima-se de zero.

Já a variação nas cargas parciais de cada átomo do ânion pode ser visualizada nas Figuras 5.18(c) e 5.18(d). Para o átomo de carbono, que se encontra com uma carga parcial negativa, há pouca variação em campos de menor intensidade (0,005, 0,010 e 0,100 V/Å). Em campos mais intensos (0,500 e 1,000 V/Å), no entanto, o carbono desenvolve uma carga parcial mais negativa, enquanto os átomos de hidrogênio tornam-se mais eletropositivos (Figura 5.18c).

Na Figura 5.18(d), observa-se as cargas parciais do átomo de enxofre e dos átomos de oxigênio. Com a variação do campo elétrico externo, ocorre pouca variação nas cargas parciais dos átomos de oxigênio. Com relação ao átomo de enxofre, pode-se afirmar que se

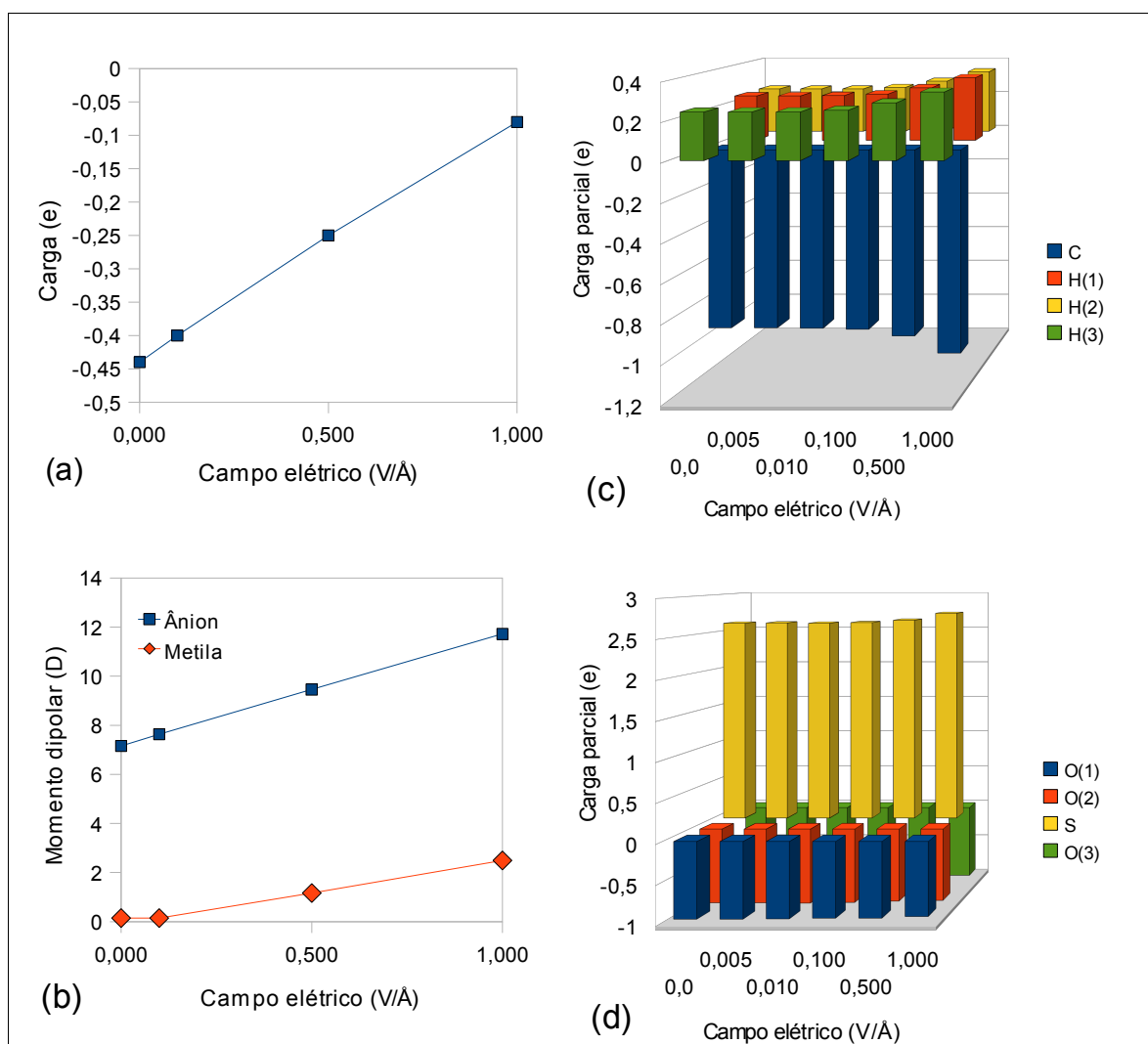


Figura 5.18 - Análise gráfica exploratória para algumas propriedades elétricas para o sistema ânion-Pt₁₀(111): (a) transferência de cargas ânion-superfície; (b) variação do momento dipolar do ânion e do grupo CH₃ em função do campo aplicado; (c) variação das cargas parciais para o átomo de carbono e os átomos de hidrogênio do grupo CH₃ do ânion adsorvido; (d) variação das cargas parciais para o átomo de enxofre e os átomos de oxigênio para o ânion adsorvido.

constitui no átomo mais eletropositivo da molécula. Esse átomo sofre uma leve influência do campo mais intenso ($1,000 \text{ V/\AA}$), tornando-se ainda mais eletropositivo.

As variações do momento dipolar do ânion CH_3SO_3^- adsorvido e do grupo metila podem ser visualizados na Figura 5.18(b). Há um aumento em tais valores conforme o campo externo se torna mais intenso. Combinando todas as informações apresentadas acima, pode-se concluir que a direção e o sentido do vetor momento dipolar do ânion apontam diretamente para o átomo de enxofre, em oposição ao campo elétrico externo (como mostra a Figura 5.19). Nesse aspecto, o ânion metanossulfonato adsorvido em platina (111) assemelha-se ao ânion SO_4^{2-} adsorvido em eletrodo de platina policristalina, segundo observações experimentais de Nart e Iwasita (1996).

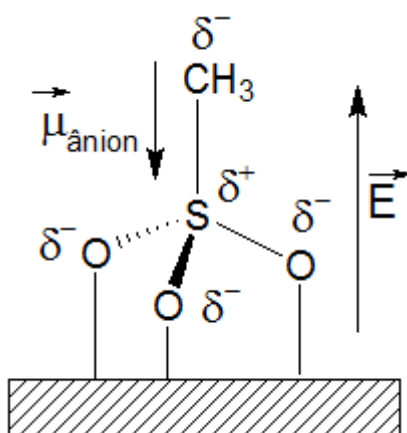


Figura 5.19 - Cargas parciais (δ) e vetor momento dipolar, $\vec{\mu}_{\text{ânion}}$, para o ânion metanossulfonato adsorvido em superfície de platina (111).

5.3.3 Resultados da análise exploratória para as frequências vibracionais

Onze modos vibracionais foram fornecidos pelo método PM6 para o ânion metanossulfonato adsorvido com simetria C_{3v} . Os modos de deformação e seus respectivos valores de frequências vibracionais estão relacionados na Tabela 5.16.

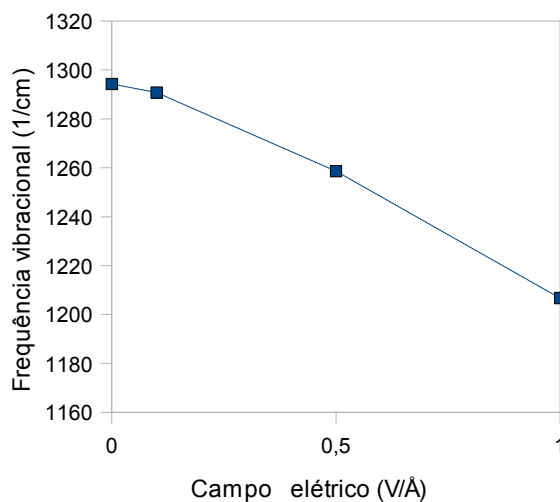
Para a deformação angular simétrica do grupo metila ($\delta_s \text{ CH}_3$), observou-se, em campos pouco intensos ($0,005$ e $0,010 \text{ V/\AA}$) uma diminuição pouco significativa em seu valor de frequência vibracional, como pode ser visto na Tabela 5.17. Em campos mais intensos ($0,100$, $0,500$ e $1,000 \text{ V/\AA}$), ocorre uma diminuição mais acentuada como pode ser visto no gráfico da Figura 5.20.

Tabela 5.16 - Frequências vibracionais calculadas para o ânion metanossulfonato adsorvido.

Deformação	n° de onda (cm ⁻¹)
τ SO ₃	325,4 - 375,5
ω SO ₃	428,2 - 438,0
δ_s SO ₃	529,2
ν C-S	833,5
ν_{as} SO ₃	839,5 - 881,3
ρ CH ₃	971,7 - 998,3
δ_{as} SO ₃	1026,6
δ_{as} CH ₃	1185,9 - 1186,3
δ_s CH ₃	1294,3
ν_{as} CH ₃	2661,6 - 2663,0
ν_s CH ₃	2778,7

Tabela 5.17 - Valores de frequência vibracional da δ_s CH₃ sob campos elétricos de intensidades variadas.

Campo elétrico (V/Å)	0,000	0,005	0,010	0,100	0,500	1,000
δ_s CH ₃ (cm ⁻¹)	1294,3	1293,9	1293,8	1290,8	1258,6	1206,7

Figura 5.20 - Variação do δ_s do grupo metila em relação ao campo externo.

5.3.4 Dados geométricos em valores de campo elétrico próximos à faixa experimental

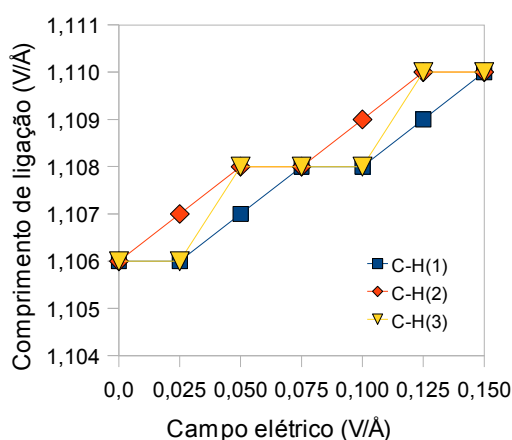
A variação no comprimento das ligações C–H e C–S reproduzem o comportamento observado no estudo exploratório. No entanto, o comprimento das três ligações C–H não são

Tabela 5.18 - Comprimentos de ligações, em ângströms (Å), para o ânion metanossulfonato adsorvido em Pt₁₀ (111) e submetido a valores de campo elétrico próximos ao experimental.

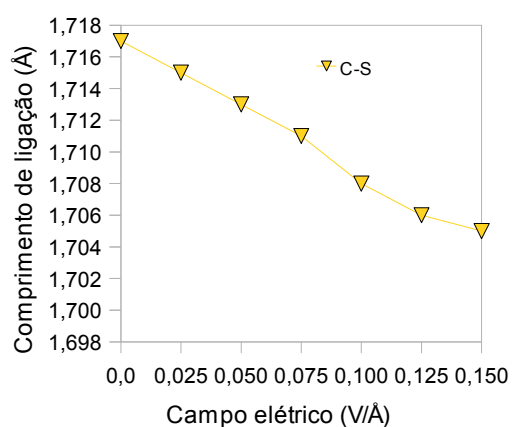
Ligação	Campo elétrico (V/Å)						
	0,000	0,025	0,050	0,075	0,100	0,125	0,150
C-H(1)	1,106	1,106	1,107	1,108	1,108	1,109	1,110
C-H(2)	1,106	1,107	1,108	1,108	1,109	1,110	1,110
C-H(3)	1,106	1,106	1,108	1,108	1,108	1,110	1,110
C-S	1,717	1,715	1,713	1,711	1,708	1,706	1,705
S-O(1)	1,530	1,531	1,530	1,530	1,527	1,528	1,538
S-O(2)	1,524	1,522	1,536	1,537	1,538	1,539	1,530
S-O(3)	1,485	1,489	1,481	1,481	1,486	1,487	1,487
O(1)-Pt	2,259	2,256	2,254	2,250	2,256	2,253	2,230
O(2)-Pt	2,273	2,280	2,236	2,233	2,226	2,223	2,250
O(3)-Pt	2,454	2,431	2,489	2,482	2,445	2,439	2,436

Tabela 5.19 - Ângulos de ligações, em graus, para o ânion metanossulfonato adsorvido em Pt₁₀ (111) e submetido a valores de campo elétrico próximos ao experimental.

Ângulo	Campo elétrico (V/Å)						
	0,000	0,025	0,050	0,075	0,100	0,125	0,150
H(1)-C-H(2)	105,2°	105,1°	105,1°	105,0°	104,7°	104,6°	104,6°
H(3)-C-H(1)	105,3°	105,2°	105,1°	105,0°	104,7°	104,7°	104,5°
H(2)-C-H(3)	105,2°	105,1°	104,9°	104,8°	104,7°	104,5°	104,4°
O(1)-S-O(3)	108,5°	108,2°	108,9°	108,7°	108,7°	108,6°	107,6°
O(3)-S-O(2)	109,0°	109,0°	108,6°	108,4°	108,1°	107,9°	108,2°
O(2)-S-O(1)	107,8°	107,8°	106,8°	106,7°	106,6°	106,5°	106,6°



(a)



(b)

Figura 5.21 - Análise gráfica da variação dos comprimentos de ligações do ânion metanossulfonato adsorvido, em valores de campo elétrico próximos ao experimental: (a) ligações C-H; (b) ligação C-S.

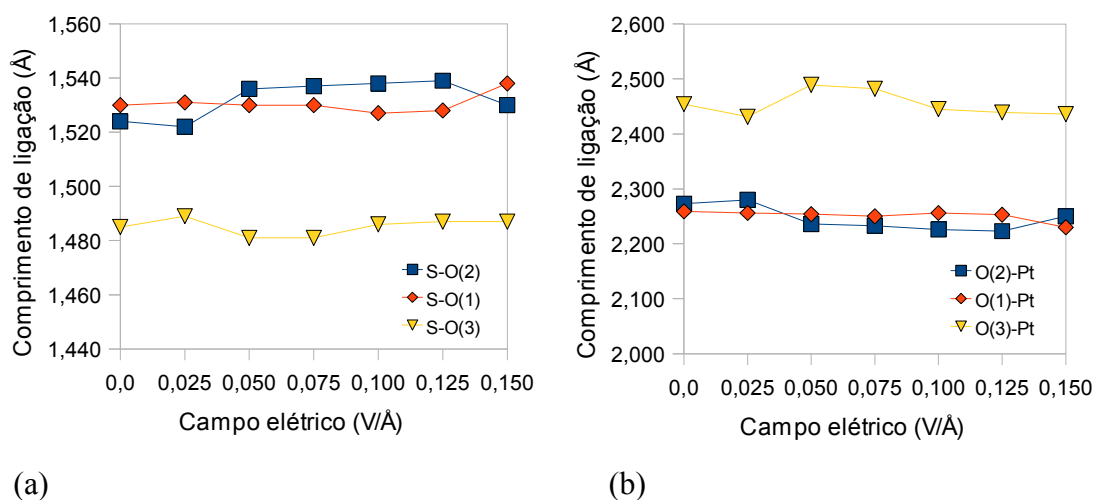


Figura 5.22 - Análise gráfica da variação dos comprimentos de ligações do ânion metanossulfonato adsorvido, em valores de campo elétrico próximos ao experimental: (a) ligações S-O; (b): ligações O-Pt.

totalmente equivalentes neste caso, embora variem regularmente. Esse comportamento pode ser visto na Tabela 5.18, bem como nos gráficos das Figuras 5.21(a) e 5.21(b). Nas Figuras 5.22(a) e 5.22(b) pode-se também notar a variação bastante reduzida, em relação aos campos mais intensos (vistos na seção 5.3.1) nos comprimentos das ligações S-O e O-Pt.

Os ângulos das ligações H-C-H e O-S-O sofrem, ambas, uma diminuição desprezível ao longo da série de $\vec{E}$ aplicado. A Tabela 5.19, relaciona esses valores.

5.3.5 Frequências vibracionais do δ_s CH₃ na faixa de campo elétrico próxima ao experimental

Ao contrário dos resultados experimentais obtidos por Garcia (1997), a frequência vibracional da deformação angular simétrica do grupo metila (δ_s CH₃) apresentou uma diminuição constante em seu valor com a intensificação do campo elétrico. Isso pode ser visto no gráfico da Figura 5.23 e nos dados da Tabela 5.20, utilizados para a confecção do gráfico. Como consequência, a inclinação da melhor reta, que equivale à taxa de variação Stark (Δ_{stark}) para esse modo de vibração, assumiu um valor negativo, de cerca de $-43,4 \text{ cm}^{-1}/\text{V}\cdot\text{\AA}^{-1}$. É o mesmo valor apresentado pelo ânion não adsorvido no vácuo (seção 3.1.3). Por essa razão

Tabela 5.20 - Valores de frequência vibracional para o modo δ_s do grupo metila em diversos valores de campo elétrico.

Campo elétrico (V/Å)	0,000	0,025	0,050	0,075	0,100	0,125	0,150
δ_s CH ₃ (cm ⁻¹)	1294,3	1293,1	1292,4	1291,8	1290,8	1288,6	1287,7

pode-se afirmar que o simples processo de adsorção não é um fator importante para o efeito Stark nesse sistema.

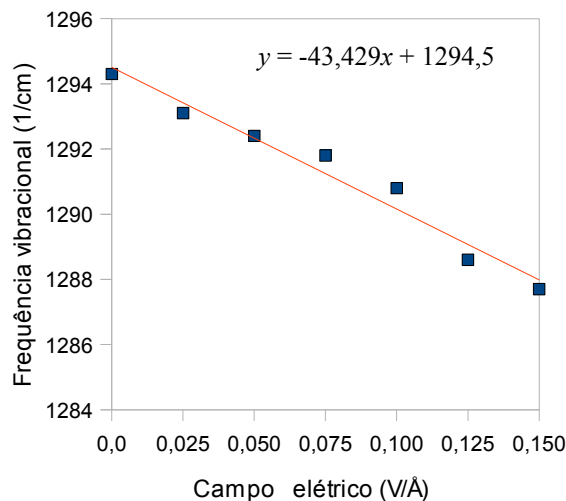


Figura 5.23 - Variação da frequência vibracional do modo δ_s do grupo metila em valores de campo elétrico próximos ao experimental. A linha em vermelho indica a melhor reta obtida por regressão linear. A equação correspondente é mostrada acima.

5.4 SISTEMA ÂNION-Pt₁₀(111) NA PRESENÇA DE TRÊS MOLÉCULAS DE H₂O

5.4.1 Resultados relativos à geometria do ânion e das moléculas de água

Ao sistema ânion-Pt₁₀(111) foram adicionadas três moléculas de água de modo a se obter uma situação que simulasse, mesmo que aproximadamente, o meio aquoso no qual o processo de adsorção ocorre. As moléculas de água foram posicionadas aleatoriamente ao redor do grupo metila do ânion metanossulfonato. Após a otimização, a configuração mais estável obtida apresenta as moléculas de água distribuídas ao redor do ânion, como mostram as Figuras 5.24(a) e 5.24(b). Com a aplicação de um campo externo de menor intensidade (0,025 V/Å, orientado perpendicularmente à superfície), não ocorrem mudanças efetivas nessa configuração.

Em campos mais próximos aos valores experimentais (de 0,050 a 0,150 V/Å), os átomos de oxigênio das moléculas de água aproximam-se do átomo de enxofre do ânion, resultando em uma distribuição simétrica ao redor do centro eletropositivo da molécula. E enquanto os átomos de oxigênio apontam levemente para o átomo de enxofre, os hidrogênios

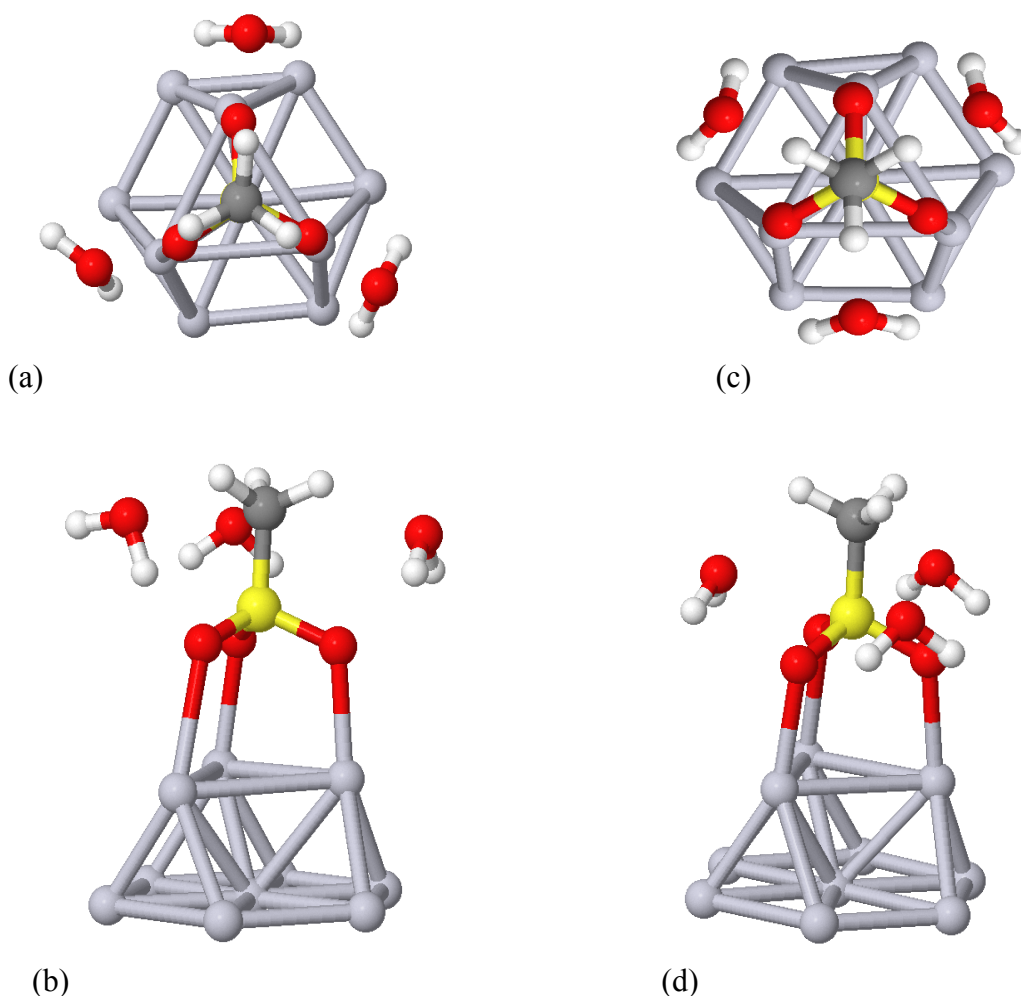


Figura 5.24 - Sistema ânion- $\text{Pt}_{10}(111)$ com três moléculas de água: (a) na ausência de campo elétrico, vista do topo, (b) na ausência de campo elétrico, vista lateral; (c) na presença de um campo externo $E = 0,075 \text{ V/\AA}$, vista do topo, (d) vista lateral. Modelos visualizados mediante o programa Jmol.

das moléculas de água apontam para a superfície do cluster, como pode ser visto nas Figuras 5.24(c) e 5.24(d). Além disso, pode-se verificar que esses mesmos hidrogênios aproximam-se dos átomos de oxigênio do ânion adsorvido, com uma distância média de $2,115 \text{ \AA}$, sugerindo a formação de ligações de hidrogênio.

Em um campo mais intenso (igual a $0,300 \text{ V/\AA}$), as moléculas de água aproximam-se do ânion e em um campo de $0,500 \text{ V/\AA}$, a orientação e a posição das moléculas de água muda drasticamente. Os átomos de hidrogênio das moléculas de água assumem uma configuração que os deixam mais afastados da superfície carregada positivamente, enquanto os oxigênios apontam para baixo, em direção à superfície. Além disso, o intenso campo elétrico faz com que as moléculas de água sejam "empurradas" para longe do ânion. Essas configurações podem ser vistas na Figura 5.25. Em campos mais intensos que $0,500 \text{ V/\AA}$ o sistema se torna

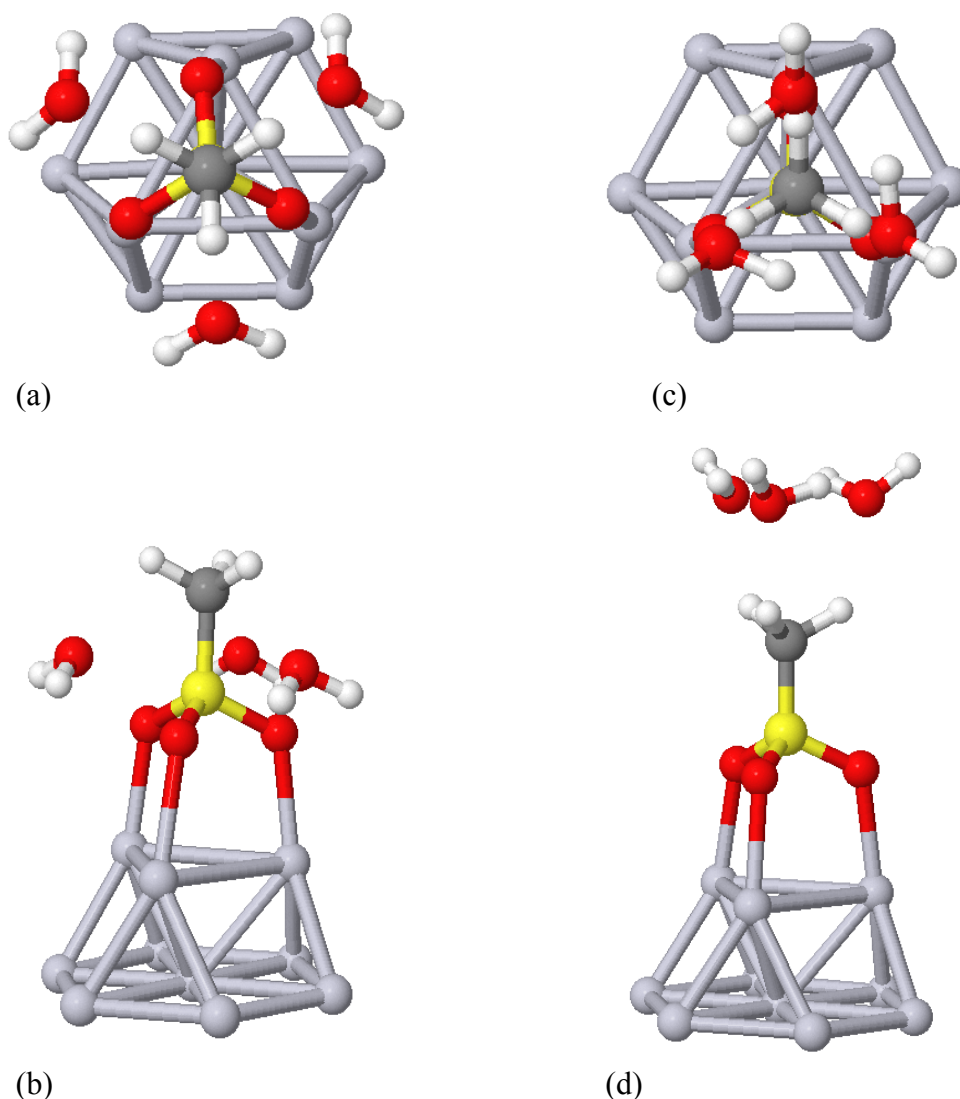


Figura 5.25 - Sistema ânion- $\text{Pt}_{10}(111)$ com três moléculas de água em campos relativamente mais intensos: (a) na presença de um campo externo $E = 0,300 \text{ V/\AA}$, vista do topo, (b) vista lateral; (c) na presença de um campo externo $E = 0,500 \text{ V/\AA}$, vista do topo, (d) vista lateral. Modelos visualizados mediante o programa Jmol.

extremamente instável, tornando inviável a convergência dos cálculos.

Os comprimentos e ângulos de ligações do ânion, listados nas Tabelas 5.21 e 5.22 respectivamente, apresentam certas diferenças quando comparados aos valores do sistema na ausência de água.

As ligações C–H mostraram um alongamento na presença das moléculas de água e sem um campo externo. No entanto, entre $0,050$ e $0,150 \text{ V/\AA}$ (faixa experimental), observou-se uma brusca diminuição em duas dessas ligações, fato que não ocorreu para o sistema sem as moléculas de água. Pode-se visualizar esse comportamento no gráfico da Figura 5.26(a). O comprimento das ligações C–H volta a aumentar apenas em campos mais intensos ($0,300$ e

0,500 V/Å) (Tabela 5.21).

Já a ligação C–S, por sua vez, apresentou um súbito alongamento em 0,050 V/Å, diminuindo suavemente nos campos subsequentes (Figura 5.26b).

As ligações S–O apresentaram, em geral, um aumento em seus comprimentos, enquanto as ligações O–Pt apresentaram uma diminuição. Acompanhando essas variações nos gráficos das Figuras 5.26(c) e 5.26(d), é possível notar, também, a ocorrência de variações aproximadamente regulares nos comprimentos dessas ligações ao longo da série de campos aplicados. Como tal fato reflete a configuração mais estável do sistema em cada campo elétrico, não é possível apontar tendências de rompimentos de ligações, e portanto não se pode indicar uma possível primeira etapa na reação de decomposição do ânion.

Tabela 5.21 - Comprimentos de ligações, em ângströms (Å), para o ânion metanossulfonato adsorvido em Pt₁₀ (111) na presença de três moléculas de água e submetido a diversos valores de campo elétrico.

Ligação	Campo elétrico (V/Å)								
	0,000	0,025	0,050	0,075	0,100	0,125	0,150	0,300	0,500
C-H(1)	1,122	1,123	1,113	1,113	1,114	1,114	1,114	1,118	1,132
C-H(2)	1,122	1,123	1,113	1,114	1,114	1,114	1,115	1,118	1,133
C-H(3)	1,121	1,121	1,123	1,113	1,113	1,114	1,114	1,117	1,133
C-S	1,680	1,678	1,699	1,696	1,695	1,694	1,693	1,685	1,643
S-O(1)	1,542	1,546	1,539	1,568	1,570	1,568	1,572	1,534	1,538
S-O(2)	1,551	1,552	1,576	1,576	1,577	1,555	1,580	1,577	1,536
S-O(3)	1,496	1,494	1,537	1,515	1,516	1,542	1,518	1,579	1,537
O(1)-Pt	2,271	2,260	2,318	2,215	2,211	2,215	2,203	2,327	2,245
O(2)-Pt	2,245	2,244	2,198	2,197	2,193	2,249	2,184	2,184	2,247
O(3)-Pt	2,500	2,512	2,312	2,422	2,415	2,282	2,401	2,182	2,231

Tabela 5.22 - Ângulos de ligações, em graus, para o ânion metanossulfonato adsorvido em Pt₁₀ (111) na presença de três moléculas de água e submetido a diversos valores de campo elétrico.

Ângulo	Campo elétrico (V/Å)								
	0,000	0,025	0,050	0,075	0,100	0,125	0,150	0,300	0,500
H(1)-C-H(2)	105,9°	104,1°	105,3°	105,0°	104,9°	104,8°	104,7°		
H(3)-C-H(1)	104,5°	104,4°	105,2°	105,1°	105,0°	104,9°	104,7°	104,0°	99,0°
H(2)-C-H(3)	104,1°	103,9°	105,2°	105,1°	104,9°	104,9°	104,7°	103,9	98,9°
O(1)-S-O(3)	107,5°	107,1°	104,3°	104,6°	104,4°	103,4°	104,2°	103,3°	103,6°
O(3)-S-O(2)	106,9°	106,7°	104,1°	104,2°	104,1°	103,5°	103,8°	102,2°	103,7°
O(2)-S-O(1)	105,4°	105,1°	103,0°	102,7°	102,5°	103,3°	102,2°	102,8°	102,9°

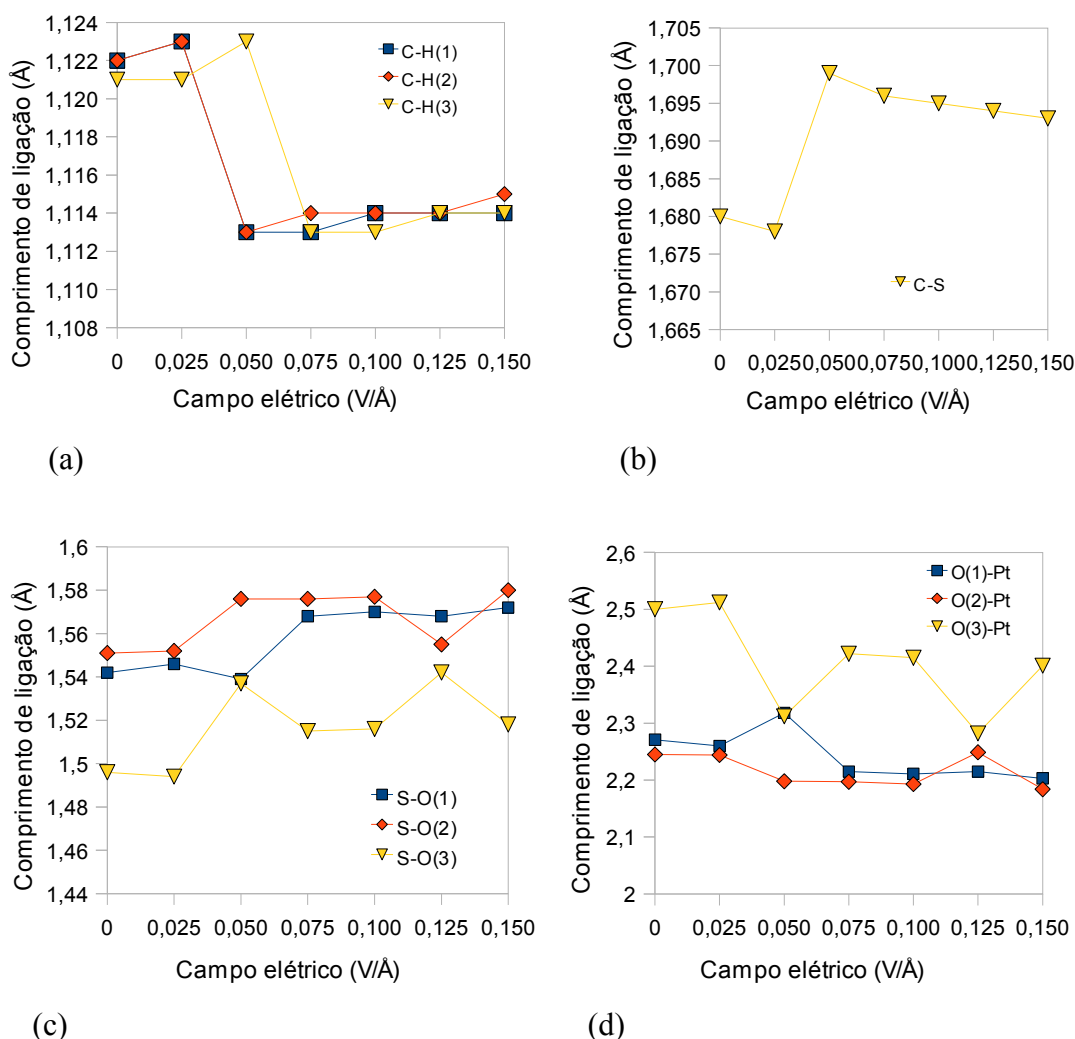


Figura 5.26 - Análise gráfica da variação dos comprimentos de ligações do ânion metanossulfonato adsorvido, na presença de moléculas de água e em valores de campo elétrico próximos ao experimental: (a) ligações C-H; (b): ligação C-S; (c) ligações S-O e (d) ligações O-Pt superficiais.

Em relação aos ângulos das ligações H-C-H do ânion, não houve diferenças significativas em comparação com o sistema sem as moléculas de água e na ausência do campo elétrico. Por outro lado, os ângulos O-S-O sofreram uma pequena diminuição. O comportamento frente ao campo externo, no entanto, é o mesmo, ou seja, os ângulos diminuem progressivamente (Tabela 5.22).

As distâncias (em Å) que as moléculas de água assumiram em relação ao ânion, mais especificamente em relação ao átomo de enxofre, estão listadas na Tabela 5.23. Há uma acentuada aproximação das moléculas de água ao átomo de enxofre quando o sistema é submetido a um campo externo de 0,050 V/Å. A distância média das moléculas de água em relação ao enxofre é relativamente constante em campos mais intensos, com exceção da distância no campo 0,500 V/Å, quando as moléculas de água afastam-se bastante do ânion.

Tabela 5.23 - Distâncias das moléculas de água, em ângströms (Å), em relação ao átomo de enxofre do ânion metanossulfonato adsorvido.

Distâncias	Campo elétrico (V/Å)								
	0,000	0,025	0,050	0,075	0,100	0,125	0,150	0,300	0,500
S...OH ₂	3,234	3,231	2,457	2,444	2,439	2,437	2,428	2,429	4,417
S...OH ₂	3,216	3,207	2,447	2,438	2,432	2,443	2,421	2,405	4,410
S...OH ₂	3,229	3,230	2,479	2,486	2,480	2,449	2,468	2,403	4,408
Média	3,226	3,223	2,461	2,456	2,450	2,443	2,439	2,412	4,412

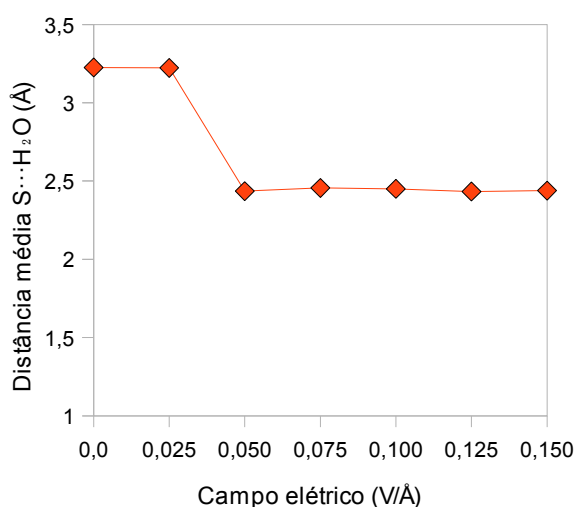


Figura 5.27 - Variação da distância média das moléculas de água ao átomo de enxofre em função do campo elétrico aplicado.

No gráfico da Figura 5.27 é mostrada a variação da distância média das moléculas de água em relação ao átomo de enxofre na faixa de campo elétrico próxima ao experimental. Nota-se a súbita aproximação das moléculas de água ao enxofre quando o sistema é submetido ao campo de 0,050 V/Å. É nesse mesmo valor de campo elétrico que as ligações C–H diminuem (Figura 5.26a) e a ligação C–S alonga-se abruptamente (Figura 5.26b). Portanto, é possível, nesse ponto, delinear uma influência direta das moléculas de água, juntamente com um campo elétrico moderado, sobre o comprimento da ligações C–S e das ligações C–H. Em consequência, pode-se esperar influências também no momento dipolar do ânion e do grupo metila, bem como nas frequências vibracionais envolvendo esse grupo. Tais propriedades serão vistas nas seções seguintes.

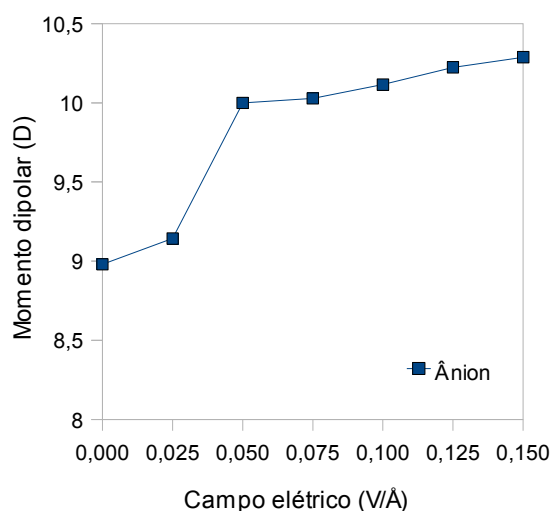
5.4.2 Momento dipolar e distribuição de cargas na faixa de campo elétrico próxima ao experimental

Os dados da Tabela 5.24 e o gráfico da Figura 5.28(a) mostram que o momento dipolar do ânion sofre um súbito aumento quando o sistema é submetido a um campo elétrico de valor igual a 0,050 V/Å. Nesse mesmo valor de campo, o grupo metila sofre uma pequena queda em seu momento dipolar, como é visto no gráfico da Figura 5.28(b). Tal fato coincide com a aproximação das moléculas de água ao centro eletropositivo da molécula, ou seja, ao átomo de enxofre. Essa aproximação perturba o equilíbrio de cargas do ânion e induz, indiretamente, uma mudança na distribuição de cargas do grupo metila, como pode ser visto no gráfico da Figura 5.29(b): o átomo de carbono apresenta diminuição em sua eletronegatividade ao mesmo tempo que a eletropositividade dos hidrogênios diminui.

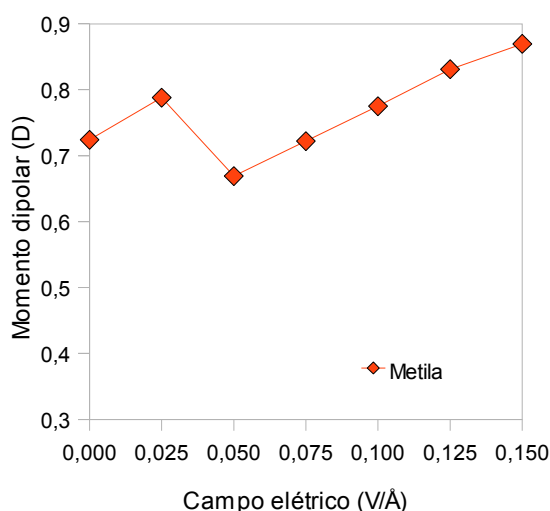
Já o átomo de enxofre e os átomos de oxigênio (Figura 5.29a), por outro lado, praticamente não apresentam variações consideráveis em suas distribuições de cargas.

Tabela 5.24 - Momento dipolar (em debye - D) do ânion metanossulfonato adsorvido e do grupo metila em valores de campo elétrico próximos ao experimental.

Campo elétrico (V/Å)	0,000	0,025	0,050	0,075	0,100	0,125	0,150	0,300	0,500
$\mu_{\text{ânion}}$	8,980	9,143	10,000	10,028	10,115	10,224	10,288	10,708	11,028
μ_{metila}	0,724	0,788	0,669	0,722	0,775	0,830	0,869	1,143	1,899



(a)



(b)

Figura 5.28 - Variação do momento dipolar em função do campo elétrico aplicado: (a) para o ânion metanossulfonato adsorvido; (b) para o grupo metila.

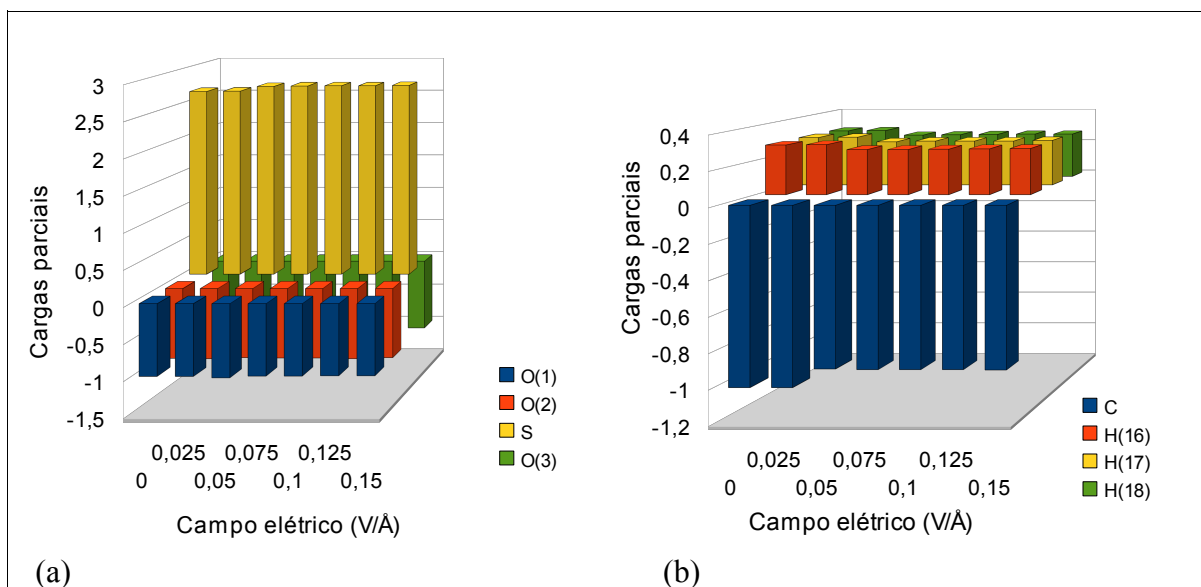


Figura 5.29 - Distribuição de cargas no ânion metanossulfonato adsorvido em diversos valores de campo externo e na presença de três moléculas de água: (a) cargas parciais para o átomo de enxofre e os átomos de oxigênio; (b) cargas parciais para o átomo de carbono e os átomos de hidrogênio.

5.4.3 Efeito Stark para o modo δ_s CH₃ na presença das moléculas de água

Em razão da influência das moléculas de água sobre a distribuição de cargas, o momento dipolar e o comprimentos das ligações no grupo metila, é muito provável que as frequências vibracionais desse grupo também sejam alteradas. Os dados da Tabela 5.25 mostram que isso realmente acontece. Para a deformação angular simétrica do grupo metila (δ_s CH₃), houve um aumento considerável no valor da frequência (em n° de onda) quando o sistema foi submetido a um campo elétrico de 0,050 V/Å. Esse fato concorda com o súbito encurtamento das ligações C–H (Figura 5.26a) causada pela aproximação das moléculas de água ao átomo de enxofre. Com ligações mais curtas, maior se torna a constante de força para esse tipo de ligação, elevando também o valor de sua frequência vibracional.

Tabela 5.25 - Frequências vibracionais da deformação angular simétrica do grupo metila em vários valores de campo aplicado.

Campo elétrico (V/Å)	0,000	0,025	0,050	0,075	0,100	0,125	0,150	0,300	0,500
δ_s CH ₃ (cm ⁻¹)	1303,1	1306,6	1318,5	1318,9	1318,5	1317,7	1318,5	1313,2	1239,1

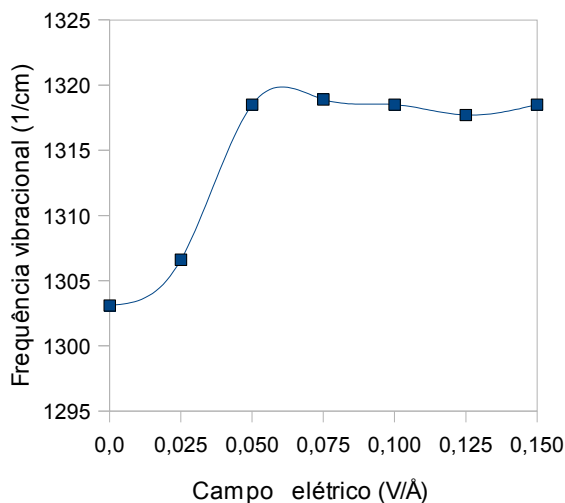


Figura 5.30 - Variação da frequência vibracional da deformação angular simétrica do grupo metila (δ_s CH₃) em função do campo aplicado.

O valor da frequência vibracional para essa deformação estabiliza-se em aproximadamente $1318,5 \text{ cm}^{-1}$ até a intensidade do campo aumentar para $0,300 \text{ V/Å}$, quando a frequência diminui levemente para $1313,2 \text{ cm}^{-1}$, e sob um campo muito intenso ($0,500 \text{ V/Å}$) a frequência cai para $1239,1 \text{ cm}^{-1}$.

Considerando a faixa compreendida entre $0,0$ e $0,150 \text{ V/Å}$, o comportamento desse modo vibracional na presença das moléculas de água difere bastante daquele onde as moléculas de água estão ausentes. Na Figura 5.30 observa-se esse comportamento, cuja curva exibe uma intensa correlação positiva. É importante notar que essa faixa de campo corresponde, aproximadamente, aos valores calculados com a equação (2.27), tomando-se por base os potenciais experimentais (GARCIA,1997).

A taxa de variação Stark (Δ_{stark}) para o modo δ_s CH₃ neste sistema foi auferida por meio da equação (2.22):

$$\Delta_{\text{stark}} = \frac{1318,5 \text{ cm}^{-1} - 1303,1 \text{ cm}^{-1}}{0,150 \text{ V} \cdot \text{Å}^{-1}} \quad (5.6)$$

$$\therefore \Delta_{\text{stark}} = 102,7 \text{ cm}^{-1} / \text{V} \cdot \text{Å}^{-1}$$

5.4.4 Frequências vibracionais das moléculas de água

Os valores de frequência para os três tipos de deformações para as moléculas de água constantes no sistema são apresentados na Tabela 5.26. Em cada valor de campo aplicado, foram obtidos três valores de frequência vibracional, um para cada molécula de água. O comportamento individual da frequência de cada molécula perante o campo elétrico externo pode ser acompanhado nas Figuras 5.31, 5.32(a) e 5.32(b).

Tabela 5.26 - Frequências vibracionais (em cm^{-1}) para cada molécula de água em valores de campo elétrico próximos ao experimental.

Modo de vibração	Campo elétrico (V/Å)						
	0,000	0,025	0,050	0,075	0,100	0,125	0,150
$\delta_s \text{ H}_2\text{O}$	1398,6	1393,9	1402,6	1402,5	1402,2	1402,2	1401,3
	1419,1	1420,1	1404,2	1404,2	1403,7	1404,3	1403,3
	1425,7	1425,4	1409,8	1410,1	1409,3	1409,8	1408,6
$\nu_{\text{as}} \text{ O-H}$	2452,9	2441,5	2490,3	2492,2	2493,4	2495,5	2495,7
	2504,5	2506,6	2495,5	2498,1	2498,0	2499,9	2500,6
	2508,9	2510,9	2499,1	2500,5	2500,4	2501,3	2502,8
$\nu_s \text{ O-H}$	2598,3	2587,3	2576,2	2576,5	2576,2	2576,1	2575,5
	2647,8	2649,1	2576,8	2577,4	2576,8	2577,0	2576,1
	2652,1	2652,3	2580,1	2580,7	2580,1	2580,4	2579,8

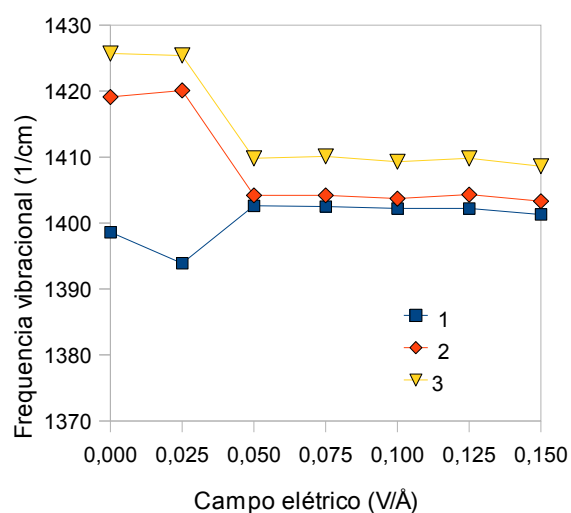


Figura 5.31 - Variação da deformação angular simétrica (δ_s) da água em função do campo aplicado. Os números designam cada uma das três moléculas de água presentes no sistema.

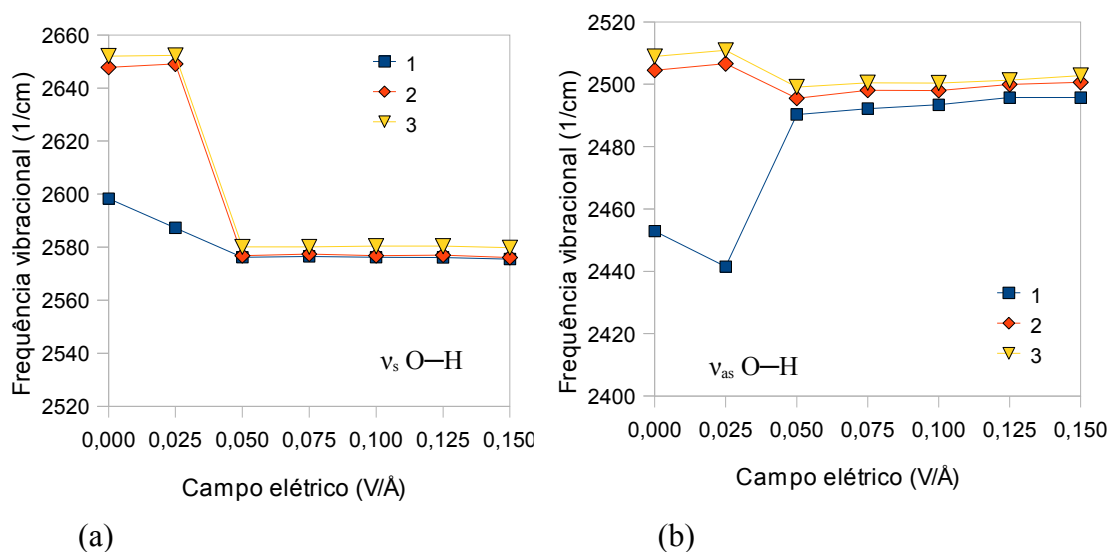


Figura 5.32 - Variação das frequências vibracionais das três moléculas de água em função do campo elétrico aplicado: (a) deformação axial simétrica da ligação O–H; (b) deformação axial assimétrica da ligação O–H. Os números designam cada uma das três moléculas de água presentes no sistema.

É possível verificar, com os gráficos acima, que os valores de frequência para cada tipo de deformação sofrem alterações sob um campo de 0,050 V/Å. Novamente pode-se relacionar essas alterações com a proximidade das moléculas de água com o átomo de enxofre do ânion metanossulfonato, que ocorre nesse valor de campo. Esse fato indica, portanto, uma interação muito intensa entre aquelas duas espécies químicas.

Tal interação pode ser creditada às forças dipolo-dipolo entre os átomos de oxigênio das moléculas de água, que apresentam cargas parciais negativas, e o átomo de enxofre, com uma carga parcial positiva. Essa interação, que ocorre neste caso quando as moléculas de água atingem uma distância média de 2,461 Å do átomo de enxofre, causa mudanças na distribuição de cargas, no momento dipolar e no comprimento das ligações do grupo metila do ânion adsorvido. Consequentemente, essas mudanças induzem as alterações vistas na frequência vibracional do modo δ_s do grupo metila, e ao mesmo tempo, produz as alterações nas frequências vibracionais das moléculas de água, como pode ser visto nos gráficos das Figuras 5.31 e 5.32.

5.5 SISTEMA ÂNION-Pt₁₀(111) NA PRESENÇA DE SEIS MOLÉCULAS DE H₂O

5.5.1 Resultados relativos à geometria do ânion e das moléculas de água

Ao sistema ânion-Pt₁₀(111) foram adicionadas seis moléculas de água (posicionadas

aleatoriamente ao redor do ânion adsorvido), sendo esse sistema submetido em seguida aos valores de campo próximos ao experimental (de 0,0 a 0,150 V/Å). Após a otimização, tanto na ausência quanto na presença dos diversos valores de campo externo, as moléculas de água assumiram a configuração que aparece na Figura 5.33. Entre as moléculas próximas ao grupo metila e aquelas situadas logo abaixo, ligações de hidrogênio foram formadas com a distância média de 1,714 Å (Figura 5.33c).

Os dados referentes à geometria do ânion estão reunidos nas Tabelas 5.27 e 5.28. Observa-se que os comprimentos das ligações C–H não sofrem alterações significativas. A ligação C–S, por sua vez, apresenta um leve encurtamento, enquanto as ligações S–O e O–Pt sofrem pequenas oscilações ao longo da série de campos aplicados (Tabela 15).

Os ângulos das ligações H–C–H do grupo metila foram muito pouco alterados pela presença das moléculas de água em conjunto com o campo externo, pois não revelaram mudanças consideráveis em seus valores (Tabela 5.28). Por outro lado, os ângulos O–S–O sofrem uma leve diminuição em seus valores com a intensificação do campo.

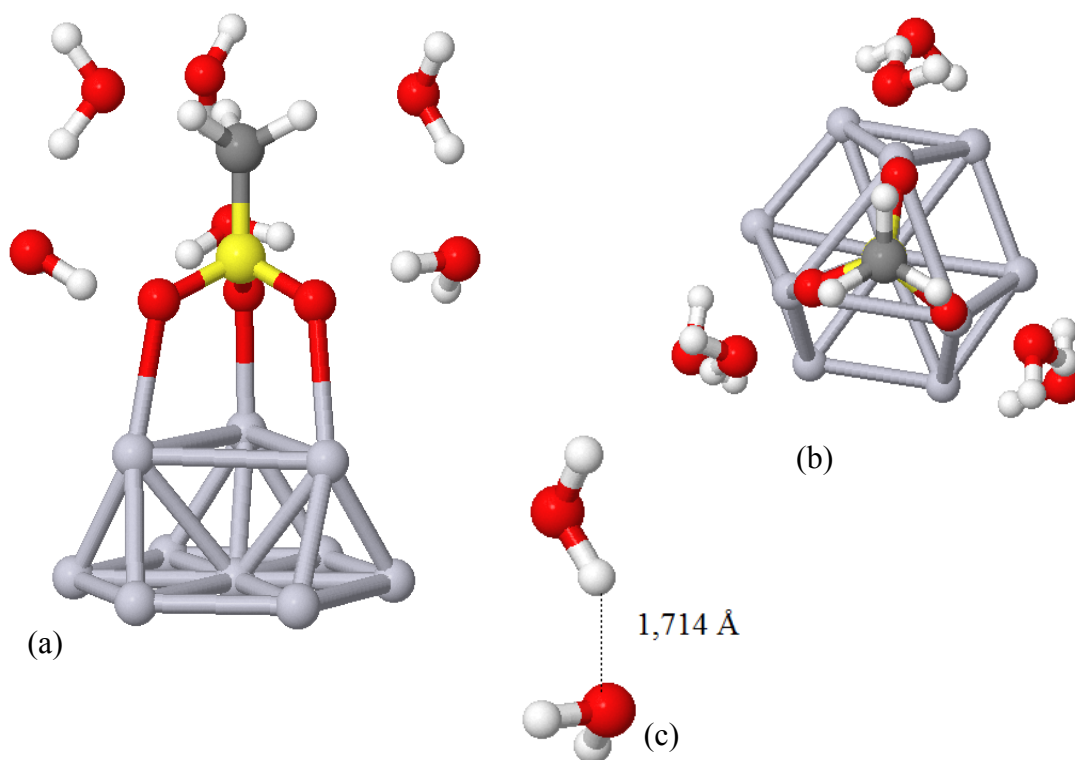


Figura 5.33 - Sistema ânion-Pt₁₀ (111) na presença de seis moléculas de água: (a) vista lateral; (b) vista do topo; (c) distância média das ligações de hidrogênio entre as moléculas de água. Modelos visualizados no programa Jmol.

Tabela 5.27 - Comprimentos de ligações, em ângströms (Å), para o ânion metanossulfonato adsorvido em Pt₁₀ (111) na presença de seis moléculas de água e submetido a diversos valores de campo elétrico.

Ligação	Campo elétrico (V/Å)						
	0,000	0,025	0,050	0,075	0,100	0,125	0,150
C-H(1)	1,130	1,131	1,131	1,132	1,131	1,131	1,131
C-H(2)	1,130	1,131	1,133	1,132	1,132	1,132	1,129
C-H(3)	1,130	1,132	1,131	1,132	1,131	1,132	1,128
C-S	1,660	1,655	1,654	1,652	1,652	1,651	1,655
S-O(1)	1,519	1,542	1,525	1,523	1,506	1,527	1,521
S-O(2)	1,547	1,558	1,558	1,569	1,549	1,560	1,568
S-O(3)	1,528	1,503	1,518	1,513	1,555	1,522	1,514
O(1)-Pt	2,395	2,300	2,367	2,367	2,471	2,345	2,376
O(2)-Pt	2,299	2,251	2,243	2,216	2,266	2,233	2,212
O(3)-Pt	2,375	2,494	2,398	2,417	2,256	2,370	2,411

Tabela 5.28 - Ângulos de ligações, em graus, para o ânion metanossulfonato adsorvido em Pt₁₀ (111) na presença de seis moléculas de água e submetido a diversos valores de campo elétrico.

Ângulo	Campo elétrico (V/Å)						
	0,000	0,025	0,050	0,075	0,100	0,125	0,150
H(1)-C-H(2)	101,4°	101,6°	101,2°	101,4°	101,3°	101,6°	101,6°
H(3)-C-H(1)	101,8°	101,8°	102,1°	102,0°	102,0°	102,0°	102,3°
H(2)-C-H(3)	101,8°	101,0°	101,4°	101,4°	101,8°	101,5°	101,6°
O(1)-S-O(3)	106,0°	106,8°	105,9°	106,3°	105,3°	105,5°	105,7°
O(3)-S-O(2)	106,9°	105,8°	105,4°	104,9°	104,9°	104,9°	104,6°
O(2)-S-O(1)	105,1°	104,8°	104,8°	104,1°	105,7°	104,5°	103,7°

5.5.2 Momento dipolar e frequência vibracional do modo δ_s CH₃

A presença das seis moléculas de água induz a um aumento no valor de momento dipolar para o ânion adsorvido, da mesma forma que ocorre para o sistema com três moléculas de água. No entanto, esse aumento é quase linear entre o campo de 0,0 e 0,075 V/Å. Acima desse valor, o aumento se torna um tanto irregular. Também para o grupo metila ocorre um aumento ao longo da série de campo aplicado. Porém, diferentemente do que acontece no sistema com três moléculas de água, não se observa nenhuma queda no valor do momento dipolar no campo de 0,050 V/Å. O comportamento do momento dipolar do ânion e do grupo metila podem ser acompanhados pelos gráficos das Figuras 5.34(a) e 5.34(b). Os valores individuais para essa propriedade estão reunidos na Tabela 5.29.

Tabela 5.29 - Momento dipolar (em debye) do ânion metanossulfonato e do grupo metila em diversos valores de campo elétrico.

Campo elétrico (V/Å)	0,000	0,025	0,050	0,075	0,100	0,125	0,150
$\mu_{\text{ânion}}$ (D)	9,768	9,869	10,044	10,171	10,148	10,275	10,228
μ_{metila} (D)	1,007	1,120	1,171	1,223	1,255	1,304	1,263

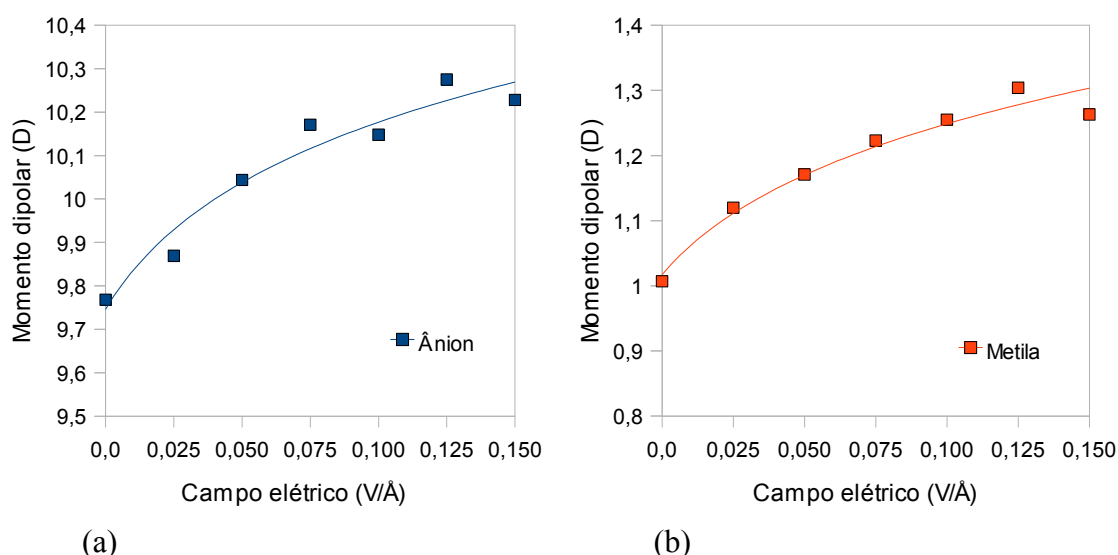


Figura 5.34 - Variação do momento dipolar em função do campo aplicado: (a) para o ânion metanossulfonato (a linha em azul indica a regressão geométrica dos dados); (b) para o grupo metila (a linha em vermelho indica a regressão geométrica dos dados).

Em relação à frequência vibracional da deformação angular simétrica do grupo metila ($\delta_s \text{CH}_3$), observou-se um comportamento um tanto irregular quando comparado com o sistema com apenas três moléculas de água. No entanto, pode-se afirmar que houve um aumento do valor dessa frequência ao longo da série de campo aplicado. Esse fato é visível no gráfico da Figura 5.35.

Valendo-se da equação da melhor reta obtida pela regressão linear dos dados da Tabela 5.30, determinou-se a taxa da variação Stark (Δ_{stark}) para esse modo específico de deformação. O valor de $\Delta_{\text{stark}} = 48,3 \text{ cm}^{-1}/\text{V} \cdot \text{\AA}^{-1}$, por ser positivo, concorda com o comportamento observado da deformação $\delta_s \text{CH}_3$ quando o ânion se encontra na presença de

Tabela 5.30 - Frequências vibracionais da deformação angular simétrica do grupo metila em valores de campo próximos ao experimental.

Campo elétrico (V/Å)	0,000	0,025	0,050	0,075	0,100	0,125	0,150
$\delta_s \text{CH}_3$ (cm ⁻¹)	1284,7	1285,0	1286,5	1285,1	1287,6	1292,2	1290,8

três moléculas de água. Porém, está bem abaixo do valor de $\Delta_{\text{stark}} = 102,7 \text{ cm}^{-1}/\text{V.Å}^{-1}$ obtido para aquele sistema.

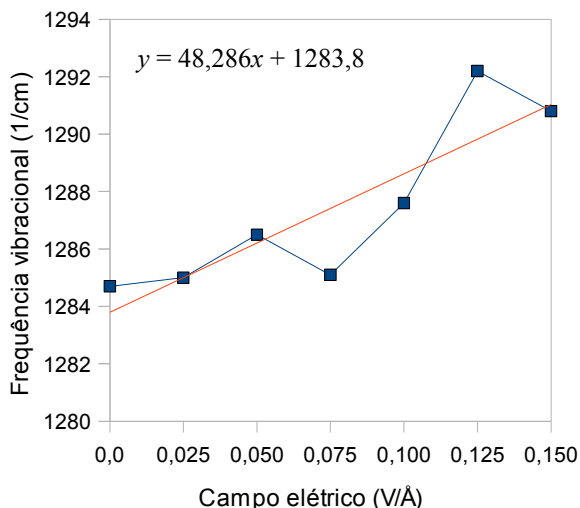


Figura 5.35 - Variação da frequência vibracional (em n° de onda) da deformação angular simétrica do grupo metila ($\delta_s \text{CH}_3$) em função do campo elétrico aplicado. A reta em vermelho indica a melhor reta obtida por regressão linear.

5.6 SISTEMAS ÂNION-Pt₁₀ (111): COMPARAÇÃO COM DADOS EXPERIMENTAIS E DA LITERATURA

5.6.1 Comparativo entre os resultados do efeito Stark: a influência das moléculas de água

Analisando-se os três sistemas ânion-Pt₁₀ (111) utilizados neste estudo (na ausência de moléculas de água, e na presença de três e seis moléculas de água) fica evidente a participação do solvente aquoso no efeito Stark vibracional observado experimentalmente por Garcia (1997) para o metanossulfonato em ambiente eletroquímico (seção 2.7.2). Nos cálculos realizados para o ânion livre já foi possível verificar que um meio com alta permissividade relativa é capaz de alterar profundamente o comportamento das frequências vibracionais desse ânion perante um campo elétrico externo.

Como demonstrado na seção 5.3.5, o simples fato do ânion encontrar-se adsorvido em uma superfície de platina com face (111) não é capaz de alterar a frequência vibracional do modo $\delta_s \text{CH}_3$ para números de onda maiores. Os cálculos realizados com o método PM6 revelam que na verdade o que acontece é o oposto, ou seja, a frequência vibracional é deslocada para números de onda menores. Foi somente na presença das moléculas de água

que o aumento no valor dessa propriedade foi observado. O gráfico da Figura 5.36(a) ilustra claramente essa diferença.

Esse aumento, no entanto, não parece ser proporcional à quantidade de moléculas de água no sistema. A frequência vibracional do modo δ_s CH₃ no sistema com seis moléculas de água apresentou um aumento pouco significativo quando comparado ao sistema com apenas três moléculas. Em meio a seis moléculas de água, a frequência vibracional aumentou apenas 6,1 cm⁻¹, enquanto no sistema com três moléculas a frequência apresentou um aumento de 15,4 cm⁻¹. Esse valor está muito mais próximo do aumento experimental, que é de aproximadamente 18 cm⁻¹ (GARCIA, 1997). O gráfico da Figura 5.36(b) mostra o comportamento do modo δ_s CH₃ em cada um dos sistemas citados.

A explicação para esses fatos pode ser encontrada ao se analisar a configuração geométrica adotada pelas moléculas de água ao redor do ânion adsorvido. No sistema com três moléculas de água, tem-se, em qualquer campo considerado, uma configuração muito diferente daquela para o sistema com seis moléculas de água. O principal aspecto que diferencia ambos os sistemas é a proximidade dos átomos de oxigênio da água ao átomo de enxofre do ânion. A maior proximidade ocorre quando se tem três moléculas de água circundando o ânion, com os átomos de oxigênio apontando diretamente para o átomo de enxofre. Essa aproximação é resultado da atração eletrostática das cargas parciais de ambos os átomos: a carga parcial negativa do oxigênio é atraída pela carga parcial positiva do

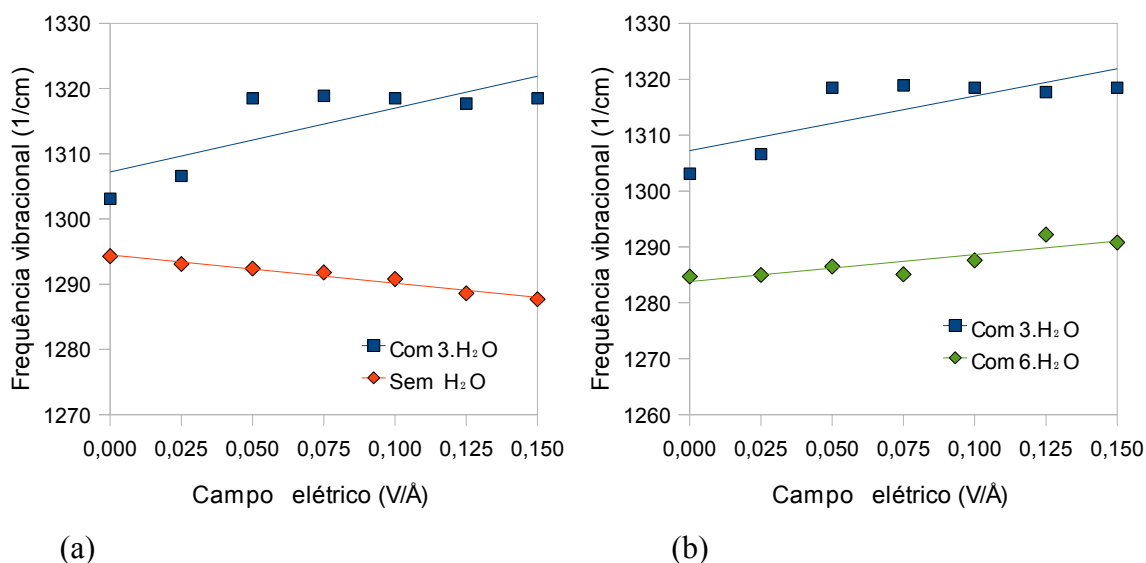


Figura 5.36 - Análise gráfica comparativa do comportamento do modo δ_s CH₃ (em n° de onda) diante o campo externo e na presença e ausência de moléculas de água: (a) curva para o sistema sem moléculas de água (losango e linha vermelhos) e para o sistema com três moléculas de água (quadrado e linha azul); (b) curva para o sistema com três moléculas de água (quadrado e linha azul) e com seis moléculas de água (losango e linha verde). Todas as retas mostradas foram obtidas por meio da regressão linear dos dados.

enxofre. No sistema com seis moléculas de água, essa interação não é tão efetiva, uma vez que estas formam ligações de hidrogênio entre si. As diferenças nas configurações geométricas podem ser vistas ao se comparar as Figuras 5.24, 5.25 e 5.33.

Desse modo, a maior proximidade dos átomos de oxigênio das moléculas de água ao átomo de enxofre oferece uma interação mais intensa entre essas espécies em virtude de seus dipolos. Essa interação afeta a distribuição de cargas, o momento dipolar e o comprimento das ligações C–H do grupo metila, alterando assim a frequência vibracional do modo δ_s CH₃. Simultaneamente, essa interação afeta as frequências vibracionais das moléculas de água, como foi visto na seção 5.4.4. Essa interação dipolo-dipolo se torna mais intensa sob um campo de 0,050 V/Å, que é precisamente o valor no qual ocorre a maior aproximação das moléculas de água ao átomo de enxofre.

Porém, em um campo de 0,300 V/Å, quando as moléculas de água atingem a maior aproximação, ocorre uma leve queda no valor da frequência do modo δ_s CH₃. Avaliando, entretanto, a configuração geométrica das moléculas de água na Figura 5.25(b), pode-se ver que o plano definido pelas ligações O–H da água começa a se inclinar, deixando as moléculas de água quase paralelas à superfície do cluster. Desse modo, os pares de elétrons não ligantes deixam de apontar para o átomo de enxofre, ficando mais direcionados à superfície (que está mais intensamente positiva).

Em termos de orbitais de fronteira, é possível visualizar esse processo na Figura 5.37. Quando o sistema está submetido a um campo de 0,025 V/Å, as moléculas de água estão próximas do átomo de enxofre, entretanto o orbital molecular mais alto ocupado da água encontra-se direcionado ao grupo metila, e a interação dipolo-dipolo não é tão intensa, resultando em um aumento pouco significativo na frequência do modo δ_s CH₃.

Sob um campo de intensidade 0,050 V/Å, o HOMO das moléculas de água alinham-se perfeitamente ao átomo de enxofre, maximizando assim a interação dipolo-dipolo e alterando as frequências vibracionais de ambas as espécies. Essa configuração é alterada quando o campo externo intensifica-se. Em 0,300 V/Å, o HOMO das moléculas de água passa a interagir mais fortemente com o campo externo, causando a inclinação vista na Figura 5.37(c). Embora as moléculas de água assumam a menor distância do átomo de enxofre do que em campos menos intensos, o HOMO dessa espécie interage muito pouco com o átomo de enxofre e assim a influência sobre a frequência do modo δ_s CH₃ é diminuída.

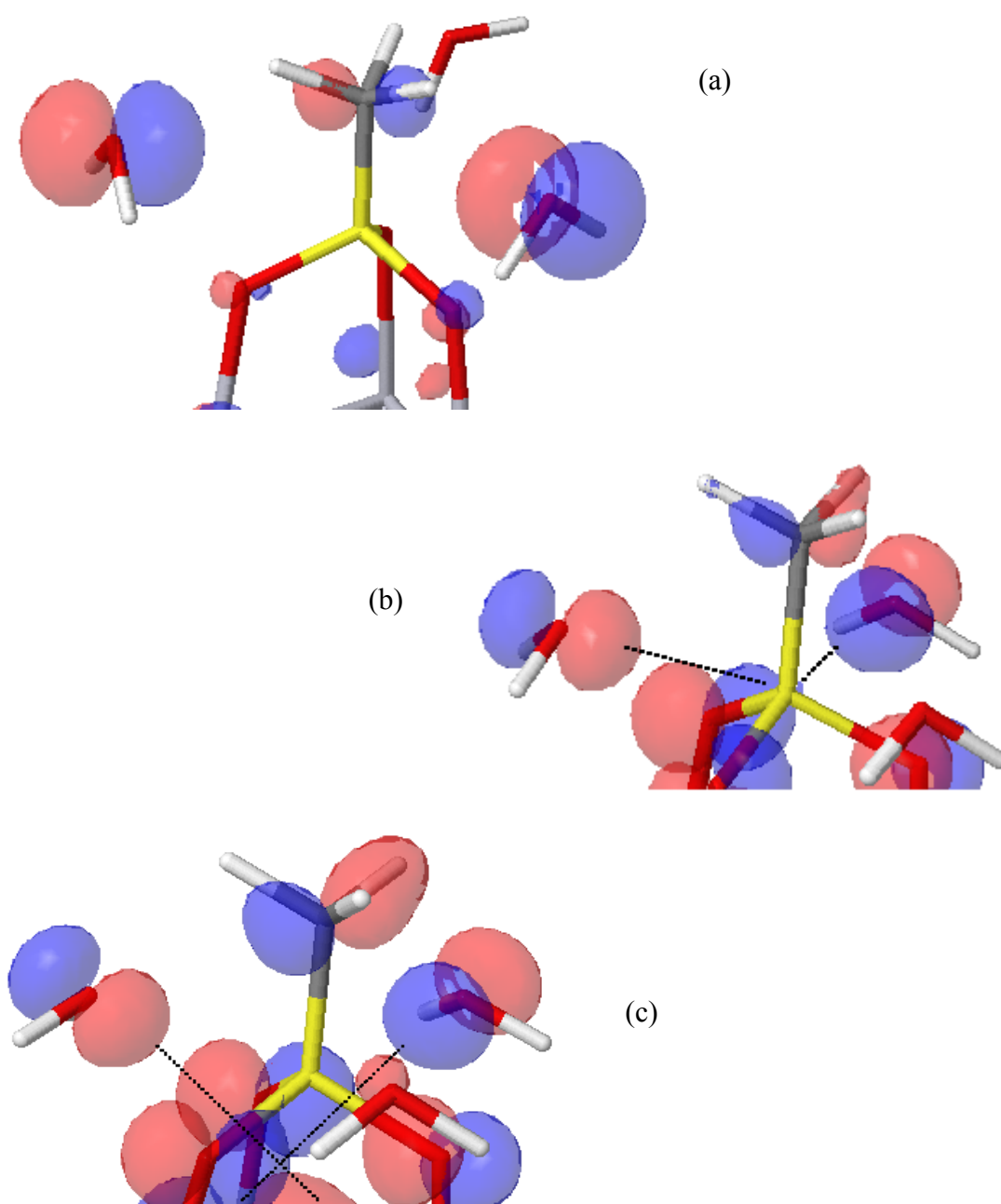


Figura 5.37 - Interação HOMO-LUMO entre as moléculas de água e o ânion metanossulfonato adsorvido: (a) configuração do sistema quando submetido ao campo de 0,025 V/Å; (b) configuração do sistema quando submetido ao campo de 0,050 V/Å. As linhas pontilhadas indicam que o HOMO das moléculas de água apontam para o átomo de enxofre; (c) configuração do sistema sob um campo de 0,300 V/Å, onde o HOMO passa a apontar para a superfície de platina carregada positivamente (que não foi mostrada aqui para simplificar as imagens). As cores representam sinais algébricos das funções de onda. Imagens geradas no programa Jmol.

5.6.1.1 Taxa de variação Stark: comparativo entre os sistemas estudados e os dados experimentais

Colocando-se lado a lado os valores de Δ_{stark} calculados para os sistemas

considerados, juntamente com o valor experimental, é possível concluir que o sistema que forneceu resultados mais próximos ao experimental foi aquele onde havia três moléculas de água. Embora a taxa de variação Stark para esse sistema ainda esteja distante do valor experimental, os demais sistemas apresentaram valores ainda mais afastados ou mesmo contraditórios (no caso o sistema sem moléculas de água) em relação ao valor experimental. A Tabela 5.31 apresenta esses valores.

O gráfico da Figura 5.38 ilustra o comportamento da frequência do modo δ_s CH₃ calculado para o sistema com três moléculas de água e para o sistema experimental. A inclinação da melhor reta encontrada para o sistema experimental é maior do que a inclinação da melhor reta do sistema teórico, levando à diferença observada no valor de Δ_{stark} . Tal diferença pode ser atribuída à limitação do método PM6 em descrever um fenômeno causado de maneira essencialmente indireta, já que se trata de uma alteração vibracional induzida pela interação do dipolo molecular da água com uma região do ânion que não é aquela onde se observam as alterações vibracionais. Por outro lado, o valor calculado para as frequências vibracionais do ânion adsorvido podem ser consideradas satisfatórias, pois o desvio dos valores calculados em relação aos experimentais foi de aproximadamente 5,8%, em qualquer intensidade de campo elétrico considerada.

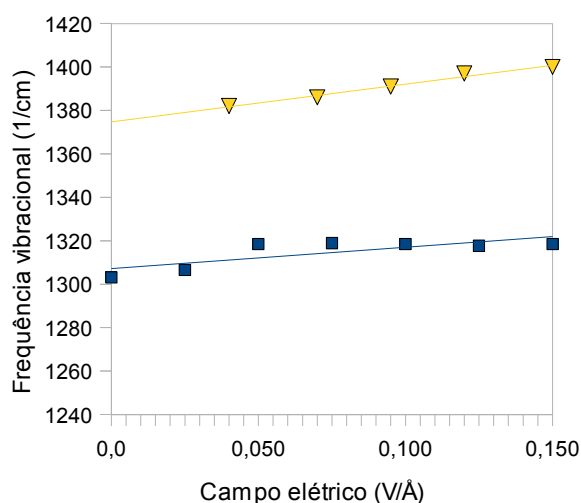


Figura 5.38 - Comparativo do comportamento da frequência vibracional da deformação angular simétrica (δ_s CH₃) do grupo metila em função do campo externo. Linha e losangos amarelos: comportamento experimental e a sua melhor reta; linha e quadrados azuis: comportamento teórico e sua melhor reta.

Tabela 5.31 - Taxa de variação Stark para os sistemas ânion-Pt₁₀ (111) estudados e valor experimental.

	Sem H ₂ O	3.H ₂ O	6.H ₂ O	Experimental*
$\Delta_{\text{stark}} \text{ (cm}^{-1}\text{/V.Å}^{-1}\text{)}$	-43,4	102,7	48,3	172,8

* Obtido a partir dos dados de Garcia (1997) e utilizando-se a equação (2.27).

5.6.2 Frequências vibracionais das moléculas de água: comparação com dados da literatura

Para duas das frequências vibracionais da água, o método PM6 não apresenta boa exatidão. Os resultados obtidos com o método PM6 para a deformação axial simétrica e assimétrica (ν_{as} O–H e ν_{s} O–H, respectivamente) ficam muito distantes dos valores experimentais. Nesse aspecto, o método semi-empírico é inferior aos métodos que fazem uso do DFT. Isso pode ser visto ao se comparar os valores da Tabela 5.32. Os valores mais próximos para as frequências vibracionais da água em superfícies de platina (111) e na ausência de um campo externo, foram obtidos por Blanco e Orts (2008) com os conjuntos de funções de base B3LYP/LAN2DZ e 6-311++G(d,p).

A deformação angular simétrica (δ_{s} H₂O), no entanto, ficou próxima do valor experimental, apresentando um desvio de apenas 181,5 cm⁻¹. Apesar dos desvios apresentados pelo método PM6, tanto os valores calculados para a deformação angular simétrica quanto para as deformações axiais estão dentro do esperado. Segundo Stewart (2008), e como visto na seção 2.3.2.1, as frequências vibracionais em números de onda elevados (acima de 3000 cm⁻¹) sofrem grandes desvios. Para as deformações axiais da água, os desvios apresentados pelo método PM6 são da ordem de -30 % (STEWART, 2008).

Tabela 5.32 - Comparativo das frequências vibracionais (em cm⁻¹) da água na ausência de campo externo.

Deformação	PM6	DFT*	DFT**	Experimental***
δ_{s} H ₂ O	1414,5	1598	1645,8	1596
ν_{as} O-H	2488,8	3846	3937,2	3756
ν_{s} O-H	2632,7	3746	3877,9	3652

*Fonte: BLANCO, R.; ORTS, J.M. B3LYP study of water adsorption on cluster models of Pt(111), Pt(100) and Pt(110): Effect of applied electric field. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 26, p. 7803, nov. 2008.

Fonte: OHWAKI, T.; KAMEGAI, K.; YAMASHITA, K. Electric Field Effects on the Adsorption, Charge Transfer and Vibrational State at Metal Electrodes: A DFT Study on H₂O/Pt(111), H₂O/Pt(100) and (H₂O)₂/Pt(111). **Bulletin Chemical Society of Japan, v. 74, n. 6, p. 1027, 2001.

***Fonte: SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X.; KIEMLE, D.J. **Spectrometric identification of organic compounds**. 7. ed. New York: John Wiley & Sons, 2005, p. 72.

5.6.3 Comparativo dos dados geométricos do grupo SO₃ adsorvido em Pt (111)

Na ausência de um campo externo, as moléculas de água não parecem exercer efeitos muito pronunciados sobre a geometria do grupo SO₃ do ânion adsorvido, como pode ser visto na Tabela 5.33. As únicas exceções são as ligações O(2)–Pt e O(1)–Pt, que apresentaram um pequeno aumento na presença de seis moléculas de água. É possível notar também uma pequena diminuição nos ângulos das ligações O–S–O na presença das moléculas de água.

Considerando-se a qualidade dos resultados do método PM6 em relação aos valores de comprimento das ligações S–O e ângulos da ligação O–S–O, o mesmo forneceu resultados comparáveis aos métodos DFT. Comparando os resultados obtidos neste trabalho com os cálculos teóricos realizados por diferentes autores para os grupos SO₃ e SO₄ via métodos DFT, percebe-se uma considerável proximidade entre os valores, especialmente nos resultados obtidos por Xi Li, Schneider e Trout (2004) para o SO₄ adsorvido em platina (111) (Tabela 5.33). A exceção é representada apenas pelo comprimento das ligações O–Pt, que revelou-se um pouco maior que aquele calculado por Xi Li, Schneider e Trout (2004) para os óxidos de enxofre adsorvidos em platina de face (111).

Tabela 5.33 - Comparativo dos dados geométricos para os sistemas ânion-Pt₁₀ (111) em diferentes métodos de cálculo.

Ligação	ânion-Pt ₁₀ (111)			SO ₃		SO ₄
	sem H ₂ O	+ 3.H ₂ O	+ 6.H ₂ O	DFT*	DFT**	DFT*
S-O(2)	1,524	1,551	1,547		1,668	1,45
S-O(1)	1,530	1,542	1,519	1,57 (x3)	1,699 (x2)	1,55 (x3)
S-O(3)	1,485	1,496	1,528			
O(1)-Pt	2,259	2,271	2,395		–	
O(2)-Pt	2,273	2,245	2,299	2,14 (x3)	–	2,12 (x3)
O(3)-Pt	2,454	2,500	2,375		–	
O(1)-S-O(3)	108,5°	107,5°	106,0°			108° (x3)
O(3)-S-O(2)	109,0°	106,9°	106,9°	107° (x3)	105,3° (x3)	110° (x3)
O(2)-S-O(1)	107,8°	105,4°	105,1°			

* Fonte: XI, L.; SCHNEIDER, W.F.; TROUT, B.L. Chemistry of Sulfur Oxides on Transition Metals. II. Thermodynamics of Sulfur Oxides on Platinum(111). **Journal of Physical Chemistry**, v. 108, n. 1, p. 254, 2004.

** Fonte: SUZUKI, C.; NAKAGIRI, T. Investigation of SO₃ adsorption and dissociation on Pt electrode. **Solid State Ionics**, v. 179, n. 21-26, p. 856, set. 2008.

5.7 SISTEMAS ÂNION-Pt₁₃ (111): A INFLUÊNCIA DO GRAU DE RECOBRIMENTO DA SUPERFÍCIE NO EFEITO STARK VIBRACIONAL

Como já foi exposto nas seções anteriores, a interação (ou acoplamento) dipolo-dipolo que ocorre entre o ânion e as moléculas de água circunvizinhas é capaz de explicar o deslocamento da banda de absorção do modo δ_s CH₃ para números de onda maiores. No entanto é muito mais comum o aparecimento da interação dipolo-dipolo entre as próprias moléculas do adsorvato. Tal fenômeno está extensivamente documentado na literatura especializada para várias espécies quimissorvidas (de acordo com a seção 2.6.1). Sendo assim, com a finalidade de avaliar a influência que outras moléculas do ânion adsorvidas em sítios próximos entre si teriam sobre a frequência do modo δ_s CH₃, simulações contendo uma, duas e três moléculas do ânion metanossulfonato foram conduzidas na faixa de campo elétrico próxima à faixa de campo experimental (ou seja, entre 0,0 e 0,150 V/Å).

Para essas simulações, utilizou-se um cluster de platina com face cristalina (111) constituído por 13 átomos do metal, dispostos em uma única camada. As moléculas de metanossulfonato foram posicionadas sobre o cluster conforme mostra a Figura 5.39. Após a otimização dos sistemas com o campo elétrico, os espectros de infravermelho foram calculados, e as frequências obtidas para a deformação angular simétrica do grupo metila (δ_s CH₃) foram reunidas na Tabela 5.34.

Observa-se, em primeiro lugar, que para cada quantidade de moléculas adsorvidas, há uma quantidade equivalente de valores de frequência para a mesma deformação. Portanto, não houve uma sincronia nas vibrações do grupo metila, na ausência ou na presença de qualquer dos campos aplicados.

Para o sistema contendo apenas uma molécula de metanossulfonato, o número de onda para a frequência do modo δ_s CH₃, na ausência de campo externo (1290,4 cm⁻¹), ficou muito próximo daquele obtido para o ânion adsorvido em um cluster com duas camadas sem as moléculas de água (1294,3 cm⁻¹), discutido na seção 5.3.5. E da mesma forma que para aquele sistema, observou-se um deslocamento da frequência do modo δ_s CH₃ para números de onda menores à medida que o campo se intensificava, como mostra a Figura 5.40(a). Esse fato indica que o tamanho do cluster não afeta o comportamento das frequências vibracionais dessa espécie adsorvida. Assim, o sistema contendo apenas uma única molécula do ânion é utilizada aqui como referência para os dois outros sistemas estudados nesta seção.

Os sistemas contendo duas e três moléculas adsorvidas não apresentaram variações significativas na frequência do modo δ_s CH₃ na série de campos aplicados. A exceção, porém,

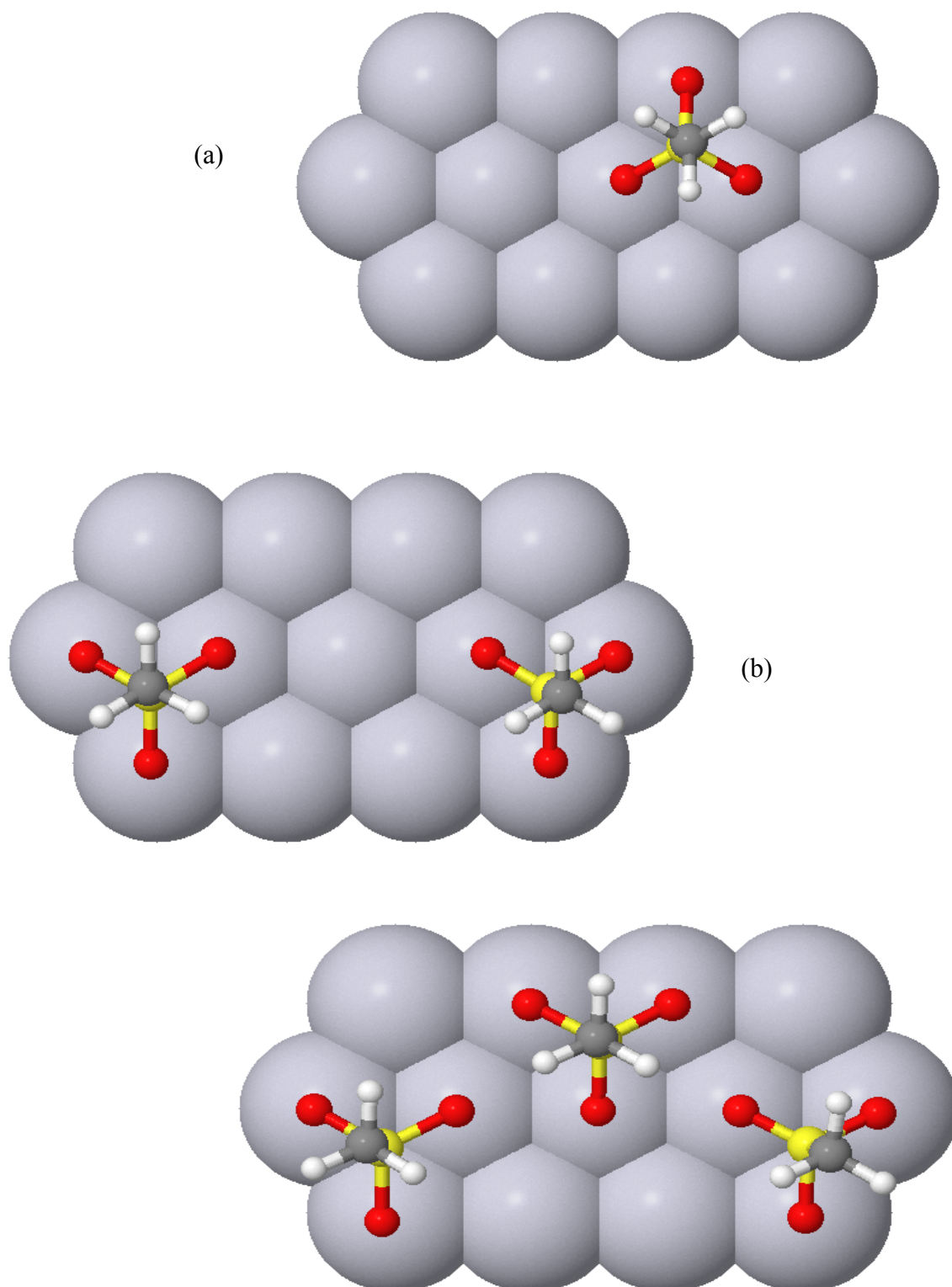
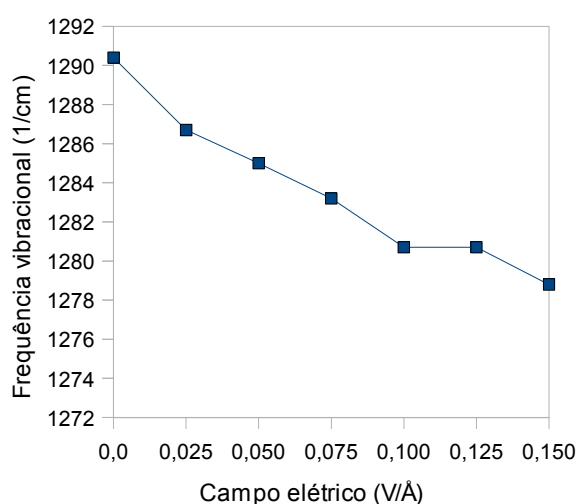


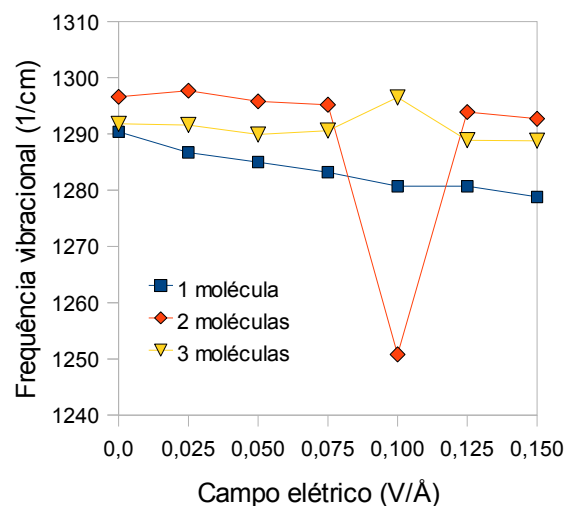
Figura 5.39 - Sistemas ânion-Pt₁₃ (111): (a) com uma única molécula do ânion metanossulfonato adsorvida; (b) com duas moléculas de ânion adsorvidas; (c) com três moléculas de ânion adsorvidas. Imagens geradas pelo programa Jmol.

Tabela 5.34 - Frequências vibracionais para o modo δ_s CH₃ (em cm⁻¹) para uma, duas e três moléculas de metanossulfonato adsorvidas em um mesmo cluster.

n° de moléculas	Campo elétrico (V/Å)						
	0,000	0,025	0,050	0,075	0,100	0,125	0,150
1	1290,4	1286,7	1285,0	1283,2	1280,7	1280,7	1278,8
2	1295,4	1296,5	1294,7	1293,8	1238,9	1292,4	1291,6
	1297,7	1298,9	1296,9	1296,6	1262,6	1295,4	1293,8
Média	1296,6	1297,7	1295,8	1295,2	1250,75	1293,9	1292,7
3	1279,6	1278,6	1275,4	1277,2	1290,0	1275,4	1275,2
	1292,6	1293,3	1292,2	1292,6	1297,1	1290,7	1290,4
	1303,2	1302,9	1302,1	1302,0	1302,4	1300,6	1300,7
Média	1291,8	1291,6	1289,9	1290,6	1296,5	1288,9	1288,8



(a)



(b)

Figura 5.40 - Variação da frequência vibracional (em cm⁻¹) da deformação angular simétrica do grupo metila (δ_s CH₃) em função do campo aplicado: (a) para uma única molécula de metanossulfonato adsorvida; (b) comparativo entre os três sistemas - com uma, duas e três moléculas adsorvidas (foram utilizados os valores médios da frequência vibracional).

encontra-se no sistema contendo duas moléculas adsorvidas sob um campo de 0,100 V/Å. O valor da frequência do modo δ_s CH₃ sofre, nesse caso, uma brusca diminuição, como pode ser visto na Figura 5.40(b) (ou na Tabela 5.34). As razões para esse desvio pode estar relacionado à configuração específica adotada pelos ânions sobre o cluster, mostrada na Figura 5.41, com os átomos de enxofre mais próximos aos átomos de platina superficiais. Por conta dessa aproximação, as cargas parciais e os momentos de dipolo dos átomos do ânion podem ser afetados, resultando nas alterações observadas na frequência vibracional. Também

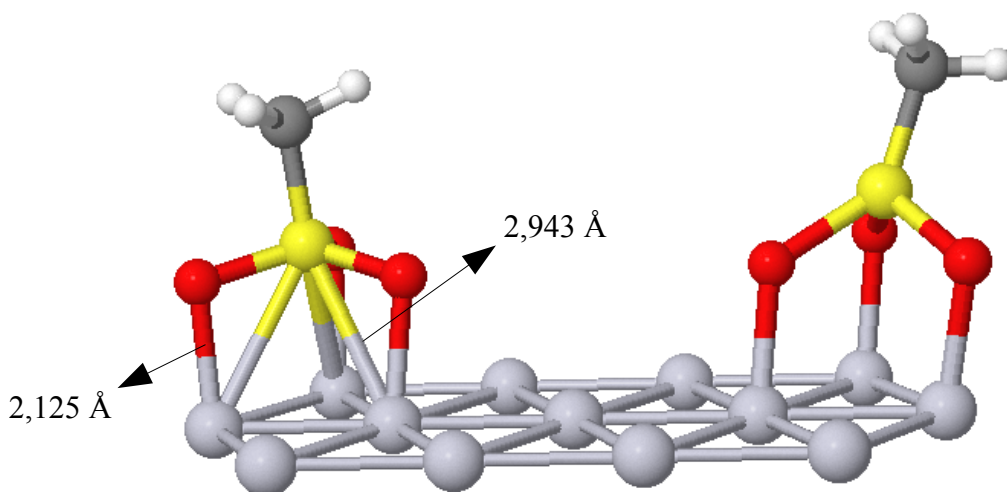


Figura 5.41 - Sistema ânion- Pt_{13} com duas moléculas adsorvidas e submetido a um campo externo de $0,100 \text{ V/\AA}$. O comprimento de todas as ligações O-Pt são iguais a $2,125 \text{ \AA}$. Nota-se a proximidade do átomo de enxofre com a superfície de platina na molécula da esquerda (essa proximidade é interpretada pelo programa gráfico como ligações S-Pt). Essa distância (menor que em qualquer outro sistema anteriormente estudado) induz a interações mais intensas, que possibilitam alterações na distribuição de cargas e momentos de dipolo do ânion, resultando na queda do valor da frequência vibracional para o grupo metila.

nesse mesmo valor de campo elétrico, há um leve aumento no valor daquela frequência para o sistema contendo três moléculas adsorvidas. Aqui, no entanto, não se observou nenhuma alteração na configuração geométrica dos ânions adsorvidos que justificasse esse aumento, tornando difícil a racionalização desse fato. No entanto, como o valor do aumento na frequência considerada foi relativamente pequena (apenas $4,7 \text{ cm}^{-1}$, considerando essa frequência no sistema sem o campo), pode-se classificá-la como uma pequena flutuação característica para esse valor de campo em particular.

A despeito dos desvios comentados acima, o comportamento geral dos sistemas não indicou qualquer influência significativa do grau de recobrimento no deslocamento da frequência do modo $\delta_s \text{ CH}_3$ para valores mais elevados de número de onda.

5.7.1 Avaliação das intensidades das bandas nos espectros calculados

Embora a presença de outras moléculas de ânion adsorvidas afete de maneira pouco pronunciada o valor da frequência (ou em outras palavras, a posição da banda de absorção no espectro) do modo $\delta_s \text{ CH}_3$, o mesmo não ocorre quando se trata da intensidade da banda. A Figura 5.42 mostra a região do espectro onde se localizam as bandas das deformações angulares simétricas e assimétricas do grupo metila ($\delta_s \text{ CH}_3$ e $\delta_{as} \text{ CH}_3$, respectivamente).

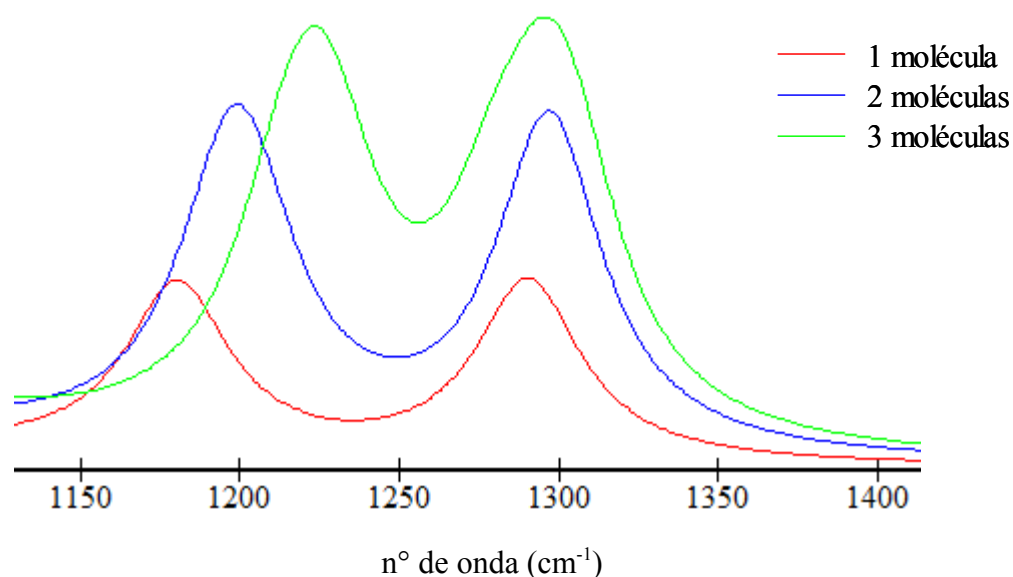


Figura 5.42 - Espectros vibracionais calculados pelo método PM6 para os sistemas ânion-Pt₁₃ para uma, duas e três moléculas adsorvidas e na ausência de campo elétrico externo. As bandas à esquerda referem-se ao modo δ_{as} CH₃ e as bandas à direita ao modo δ_s CH₃.

Na ausência de qualquer campo elétrico externo, observa-se um aumento na intensidade de absorção do modo δ_s CH₃. Em contrapartida, o modo δ_{as} CH₃ apresenta não apenas um aumento em sua intensidade, como também um deslocamento do centro da banda para números de onda maiores. A Tabela 5.35 relaciona os valores fornecidos pelo cálculo PM6 para esse tipo de deformação na ausência e na presença de um campo externo. É possível verificar que a variação Stark vibracional para o modo δ_{as} CH₃ é dependente do grau de recobrimento da superfície e que este afeta tanto a posição das bandas quanto as suas

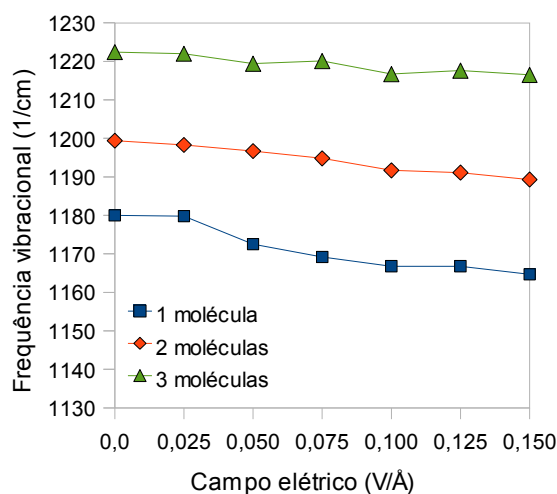


Figura 5.43 - Variação da frequência vibracional da deformação angular assimétrica do grupo metila (δ_{as} CH₃) em função do campo aplicado.

Tabela 5.35 - Frequências vibracionais para o modo $\delta_{as} CH_3$ (em cm^{-1}) para uma, duas e três moléculas de metanossulfonato adsorvidas em um mesmo cluster.

n° de moléculas	Campo elétrico V/Å						
	0,000	0,025	0,050	0,075	0,100	0,125	0,150
1	1180,0	1179,8	1172,5	1169,2	1166,8	1166,8	1164,7
2	1194,8	1192,7	1191,4	1189,9	1177,1	1185,8	1183,3
	1196,7	1195,3	1194,1	1191,9	1185,5	1187,9	1186,6
	1202,1	1202,2	1200,3	1197,5	1198,3	1194,1	1193,1
	1203,9	1203,0	1201,1	1199,7	1205,8	1196,4	1194,0
Média	1199,4	1198,3	1196,7	1194,8	1191,7	1191,1	1189,3
3	1213,4	1214,1	1212,6	1212,8	1208,4	1209,5	1208,7
	1215,0	1215,6	1214,4	1214,5	1214,5	1211,8	1211,6
	1223,1	1221,1	1218,5	1218,7	1215,8	1216,4	1215,2
	1225,7	1225,4	1222,1	1223,4	1217,7	1221,2	1219,5
	1228,5	1227,2	1223,9	1224,9	1221,2	1222,6	1220,9
	1228,8	1228,3	1224,8	1226,1	1222,8	1223,8	1223,2
Média	1222,4	1222,0	1219,4	1220,1	1216,7	1217,6	1216,5

intensidades, fenômeno esse que ocorre em todos os campos elétricos aplicados, como mostra o gráfico da Figura 5.43. Esse fato concorda com os dados experimentais (GARCIA, 1997), uma vez que o aumento nas intensidades também pode ser visto nos espectros experimentais (Figura 2.27), na região próxima àquela onde se encontra a banda correspondente ao modo $\delta_s CH_3$, o qual pode ser atribuída ao modo $\delta_{as} CH_3$.

5.8 SISTEMAS ÂNION-Pt₁₆ (100): COMPARATIVO DAS ENTALPIAS DE ADSORÇÃO

A fim de avaliar os diferentes modos de adsorção do ânion metanossulfonato sobre uma superfície de orientação (100), três sistemas foram otimizados com o método PM6. Em cada um deles o ânion foi disposto em uma determinada geometria de adsorção sobre o cluster Pt₁₆ (100) de camada única. Os modelos obtidos estão representados nas Figuras 5.44 e 5.45.

Dos três modelos analisados, um apresenta uma configuração do tipo C_{2v}, com dois dos átomos de oxigênio do ânion coordenados a dois átomos de platina, e dois modelos apresentam simetria do tipo C_{3v}, no qual os três átomos de oxigênio do ânion coordenam-se à superfície do cluster. As entalpias de adsorção desses três modelos estão reunidos na Tabela 5.36. Para os dois modos de adsorção C_{3v}, os valores de entalpia calculados se mostraram próximos entre si (uma diferença de apenas -36,856 kJ/mol). Em virtude dessa

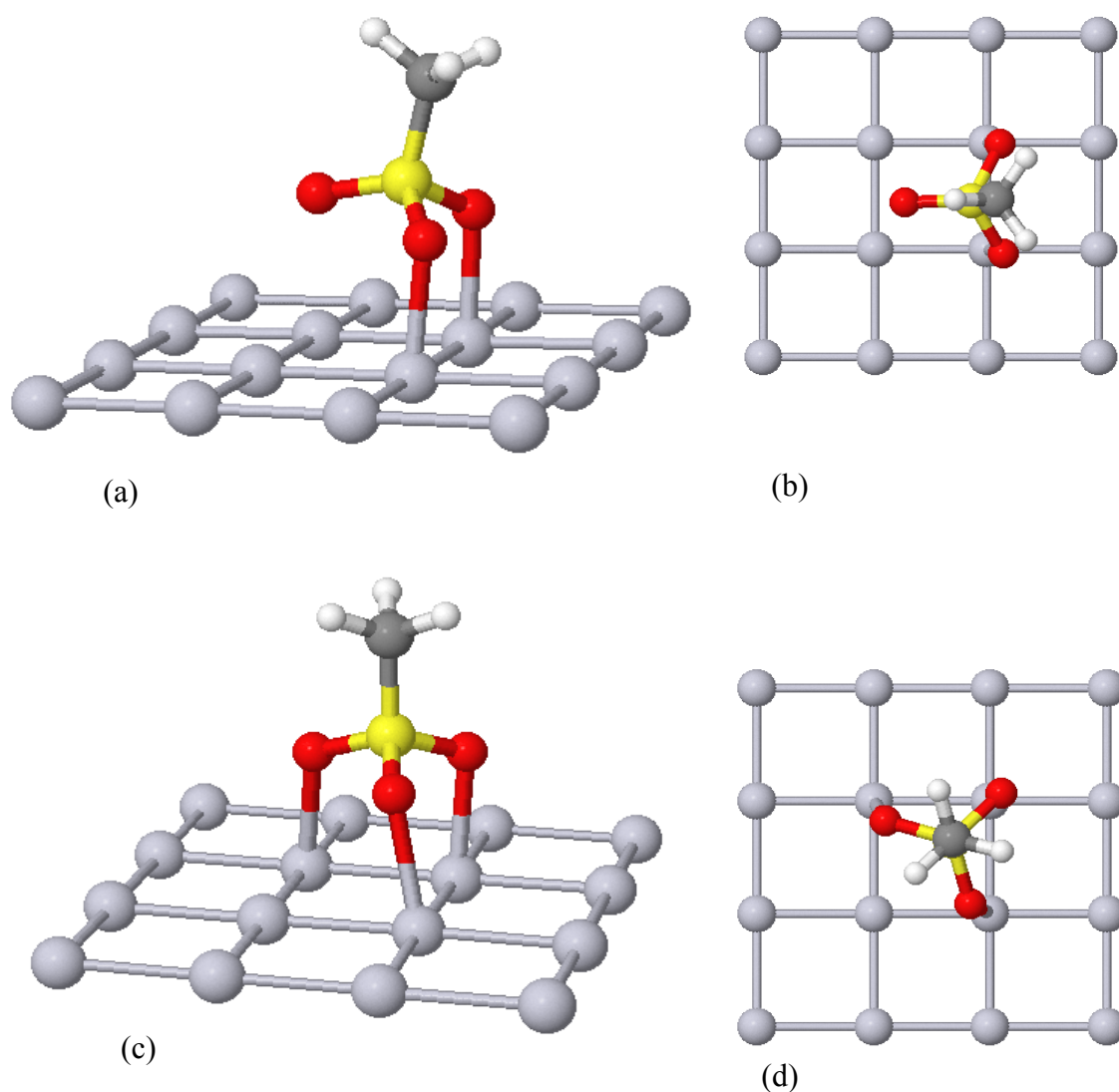


Figura 5.44 - Sistemas ânion-Pt₁₆ (100): (a) a simetria de adsorção é do tipo C_1 , com dois dos átomos de oxigênio do ânion coordenados aos átomos de platina, (b) vista do topo; (c) simetria de adsorção do tipo C_{3v} , ou seja, com três átomos de oxigênio do ânion coordenados aos átomos de platina. (d) vista do topo.

pequena diferença, o modo de adsorção C_{3v} (Figura 5.44c) é um pouco mais estável que o modo C_{3v} "em ponte" (Figura 5.45). No entanto, a geometria mais estável de adsorção do ânion sobre a superfície (100) foi conseguida com o modo C_1 , ou seja, com dois dos átomos de oxigênio do ânion coordenados a dois átomos de platina do cluster (Figura 5.44a). Para esse último, a entalpia de adsorção calculada foi igual a -591,475 kJ/mol. Por apresentar o valor mais negativo, configura-se como o mais estável dos três modelos.

Esse resultado concorda com o modelo (baseado em dados experimentais) proposto por Garcia (1997) para a adsorção do ânion sobre esse tipo de superfície.

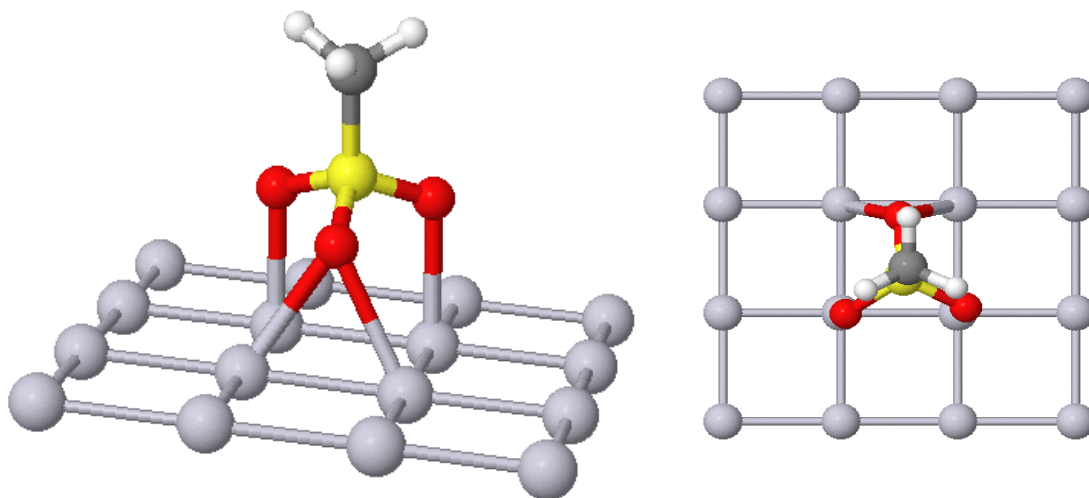


Figura 5.45 - Sistema ânion- Pt_{16} (100) com simetria de adsorção do tipo C_{3v} "em ponte", com um dos oxigênios coordenados a dois átomos de platina. À esquerda: vista lateral. À direita: vista do topo.

Tabela 5.36 - Entalpias de adsorção para os sistemas ânion- Pt_{16} (100).

Simetria de adsorção	C_1	C_{3v}	C_{3v} "em ponte"
$\Delta_{\text{ads}}H$ (kJ/mol)	-591,475	-561,490	-524,634

5.9 SISTEMA ÂNION- Pt_{13} (100)

5.9.1 Resultados da análise exploratória para os dados geométricos

Para o estudo das demais propriedades do ânion metanossulfonato adsorvido em uma superfície (100), utilizou-se o cluster de duas camadas (4,9). A geometria de adsorção apresentada pelo ânion corresponde a uma simetria C_1 (a mais estável), como mostra a Figura 5.46. O campo elétrico externo foi aplicado de forma perpendicular à superfície do cluster. A análise exploratória inicial da variação da geometria do ânion em função do campo elétrico externo demonstra que campos de baixa intensidade, como 0,005 e 0,010 V/Å, afetam muito pouco os comprimentos e os ângulos das ligações do ânion adsorvido. As Tabelas 5.37 e 5.38 relacionam esses valores. No entanto, o comprimento das ligações O–Pt sofrem uma alteração significativa sob o campo de 0,005 V/Å: enquanto uma das duas ligações aumenta em 0,082 Å, a outra diminui em 0,055 Å.

As maiores alterações são verificadas em campos de intensidades moderada

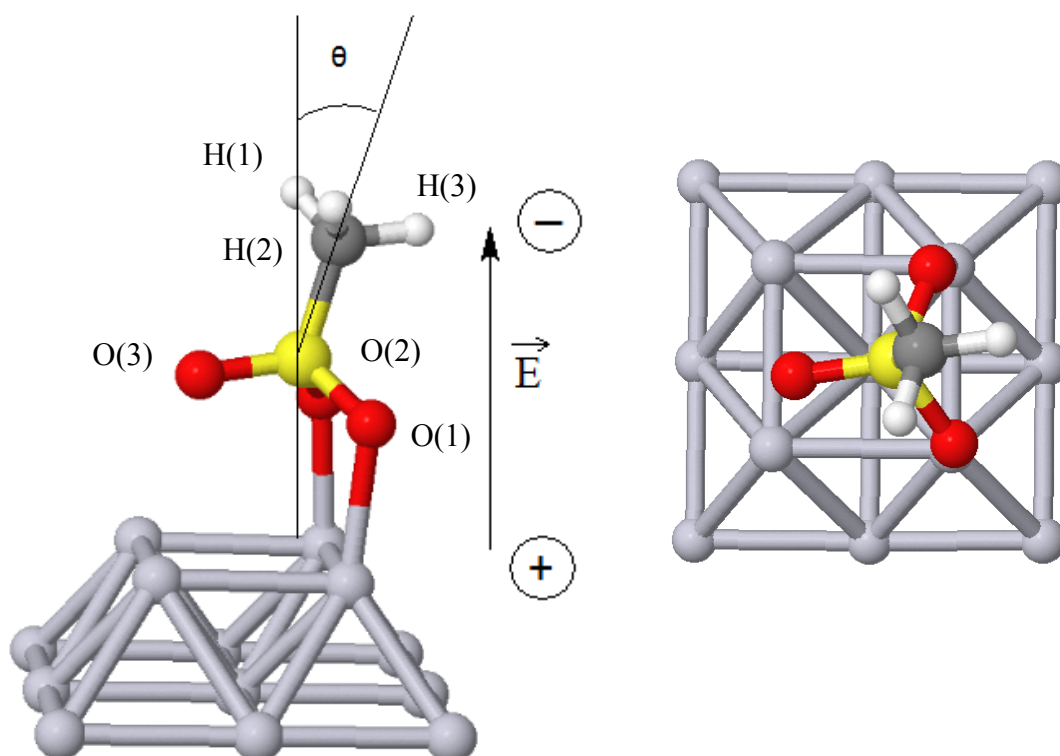


Figura 5.46 - Sistema ânion- Pt_{13} (4,9). À esquerda: visão lateral. A direção e o sentido do campo elétrico aplicado são representados pelo vetor $\vec{E}$. O ângulo θ indica a inclinação do eixo da ligação C-S em relação à normal da superfície. À direita, visão do topo. Imagens geradas no programa Jmol.

Tabela 5.37 - Comprimentos de ligações, em ângströms (Å), para o ânion metanossulfonato adsorvido em Pt_{13} (100) e submetido a diversos valores de campo elétrico.

Ligação	Campo elétrico (V/Å)					
	0,000	0,005	0,010	0,100	0,500	1,000
C-H(1)	1,108	1,109	1,108	1,110	1,120	1,139
C-H(2)	1,106	1,107	1,107	1,110	1,121	1,143
C-H(3)	1,106	1,107	1,107	1,110	1,122	1,142
C-S	1,714	1,712	1,711	1,703	1,670	1,143
S-O(1)	1,546	1,572	1,547	1,560	1,568	1,593
S-O(2)	1,545	1,525	1,547	1,538	1,567	1,600
S-O(3)	1,460	1,463	1,463	1,469	1,479	1,497
O(1)-Pt	2,231	2,176	2,233	2,197	2,201	2,151
O(2)-Pt	2,248	2,290	2,237	2,253	2,191	2,149

(0,100V/Å) e alta (0,500 e 1,000 V/Å). Os gráficos da Figura 5.47 mostram as variações nos comprimentos de cada uma das ligações do ânion metanossulfonato adsorvido.

As ligações C-H sofrem um aumento em seus comprimentos à medida que o campo externo se torna mais intenso. Por outro lado, a ligação C-S não é muito afetada, a não ser sob o campo de 1,000 V/Å, quando essa ligação sofre um encurtamento súbito. Já as ligações S-O

apresentam um alongamento leve e gradual com o aumento da intensidade do campo externo, enquanto as duas ligações O–Pt encurtam-se significativamente, em virtude da maior atração

Tabela 5.38 - Ângulos de ligações, em graus, para o ânion metanossulfonato adsorvido em Pt_{13} (100) e submetido a diversos valores de campo elétrico.

Ângulo	Campo elétrico (V/Å)					
	0,000	0,005	0,010	0,100	0,500	1,000
H(2)-C-H(1)	105,0°	104,9°	104,9°	104,4°	102,1°	97,3°
H(1)-C-H(3)	105,0°	104,8°	104,9°	104,4°	101,9°	97,4°
H(3)-C-H(2)	105,2°	105,1°	105,0°	104,4°	101,6°	96,5°
O(1)-S-O(2)	103,8°	103,8°	103,6°	103,3°	101,1°	97,3°
O(2)-S-O(3)	109,9°	111,1°	109,2°	109,0°	105,5°	100,2°
O(3)-S-O(1)	109,2°	107,6°	109,1°	107,3°	105,0°	100,5°
θ	8,1°	9,6°	9,2°	9,6°	7,6°	8,6°

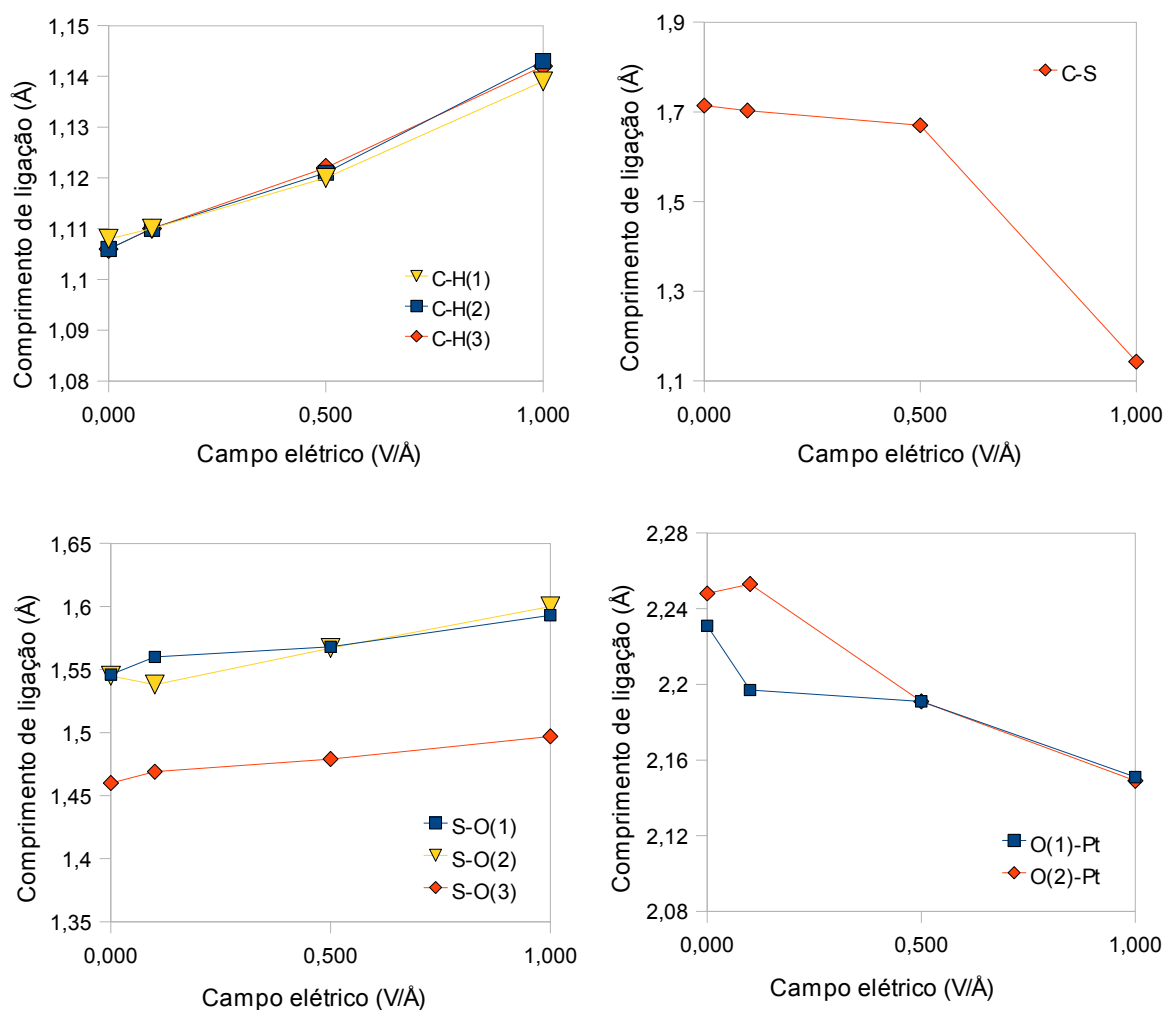


Figura 5.47 - Análise gráfica da variação dos comprimentos de ligações do ânion metanossulfonato adsorvido no cluster Pt_{13} (100), em função do campo elétrico aplicado.

eletrostática entre o ânion e a superfície carregada positivamente.

Em relação aos ângulos das ligações, também se observam alterações significativas apenas nos campos de intensidade moderada (0,100 V/Å) e altas (0,500 e 1,000 V/Å) (conforme Tabela 5.38). O ângulo das ligações H–C–H apresenta uma diminuição, da mesma forma que o ângulo das ligações O–S–O. O ângulo de inclinação do ânion em relação à normal da superfície, denominado ângulo θ (teta), sofre um pequeno aumento nos campos de intensidade baixa (0,005 e 0,010 V/Å) e moderada (0,100 V/Å), e apresenta uma leve queda nos campos de alta intensidade (0,500 e 1,000 V/Å). Os valores encontram-se reunidos na Tabela 5.38.

5.9.2 Resultados da análise exploratória para o momento dipolar e a distribuição e transferência de carga

A Tabela 5.39 e os gráficos da Figura 5.48 mostram como variam o momento dipolar (em debye - D), a distribuição e a transferência de cargas ânion-cluster para o sistema constituído pelo ânion metanossulfonato adsorvido no cluster Pt₁₃ (100). Os momentos de dipolo do ânion adsorvido e do grupo metila aumentam regularmente com o aumento da intensidade do campo externo (Figura 5.48b). Ao mesmo tempo, o átomo de carbono e os átomos de hidrogênio do grupo metila aumentam suas cargas parciais: o carbono torna-se cada vez mais eletronegativo e os hidrogênios cada vez mais eletropositivos (Figura 5.48c). Por outro lado, o átomo de enxofre e os átomos de oxigênio não sofrem alterações significativas em suas cargas parciais, exceto sob o campo mais intenso (1,000 V/Å), quando o enxofre se torna um pouco mais eletropositivo (Figura 5.48d). A transferência de carga do ânion para a superfície do cluster ocorre de modo normal, com a carga do ânion tendendo a zero à medida que se aumenta a intensidade do campo eletropositivo no cluster de platina (Figura 5.48a).

Tabela 5.39 - Valores para a carga (múltiplo de e) e para o momento dipolar do ânion ($\mu_{\text{ânion}}$) e do grupo metila (μ_{metila}) em diferentes valores de campo elétrico.

	Campo elétrico (V/Å)					
	0,000	0,005	0,010	0,100	0,500	1,000
Carga do ânion (e)	-0,411	-0,366	-0,400	-0,352	-0,209	-0,004
$\mu_{\text{ânion}}$ (D)	7,571	7,541	7,708	8,127	9,891	12,588
μ_{metila} (D)	0,032	0,104	0,089	0,337	1,353	2,835

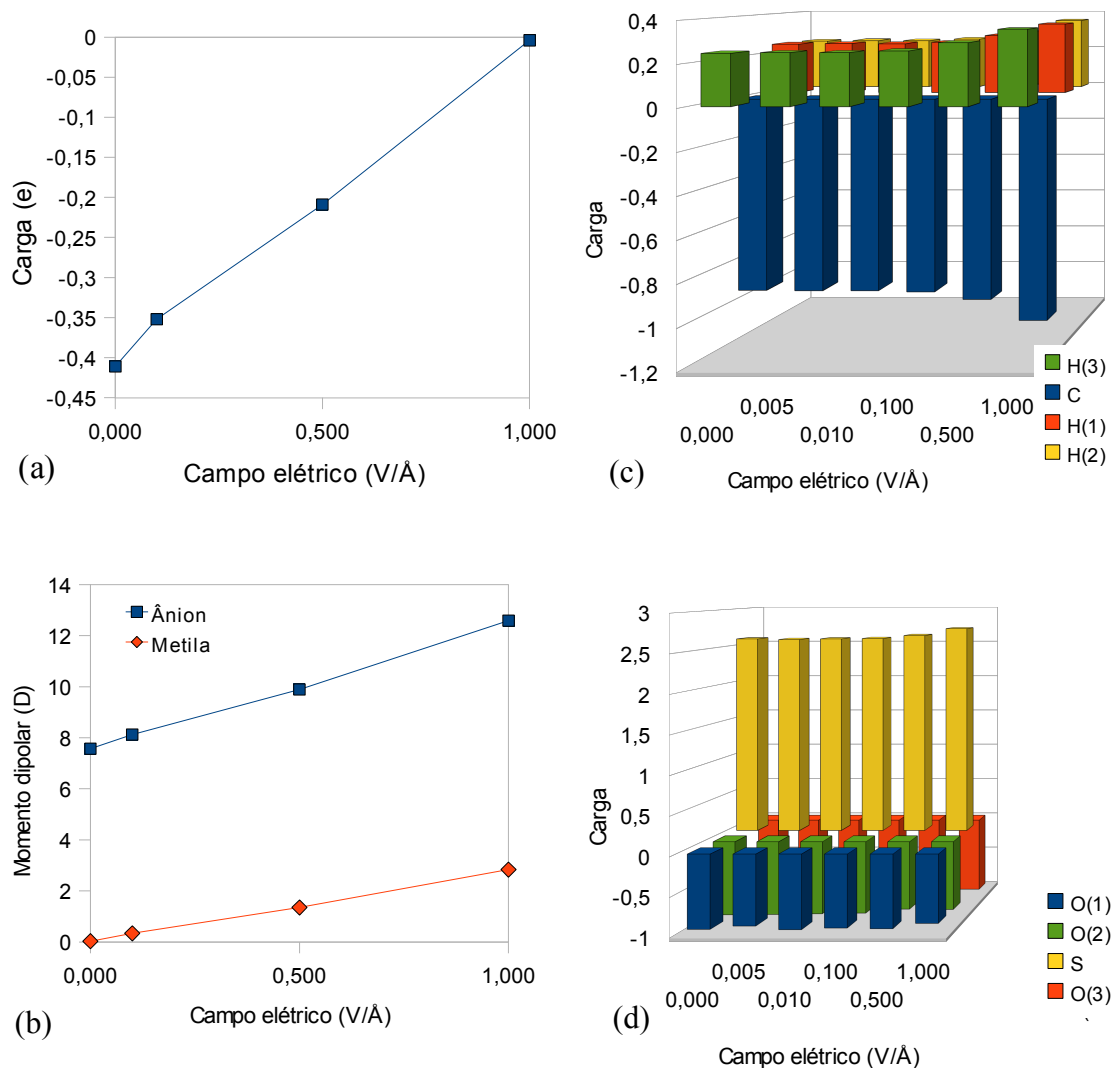


Figura 5.48 - Análise gráfica exploratória para algumas propriedades elétricas para o sistema ânion-Pt₁₃(100): (a) transferência de cargas ânion-superfície; (b) variação do momento dipolar do ânion e do grupo CH₃ em função do campo aplicado (em debye); (c) variação das cargas parciais para o átomo de carbono e os átomos de hidrogênio do grupo CH₃ do ânion adsorvido; (d) variação das cargas parciais para o átomo de enxofre e os átomos de oxigênio para o ânion adsorvido.

5.9.3 Frequências vibracionais

O método PM6 forneceu as frequências vibracionais para um total de doze modos de deformação para o ânion metanossulfonato adsorvido em uma superfície de platina com orientação (100). Os valores das frequências e seus respectivos modos de deformação estão relacionados na Tabela 5.40.

A variação do valor da frequência vibracional da deformação angular simétrica do grupo metila (δ_s CH₃) em função da intensidade do campo externo é mostrada no gráfico da Figura 5.49, baseado nos dados da Tabela 5.41.

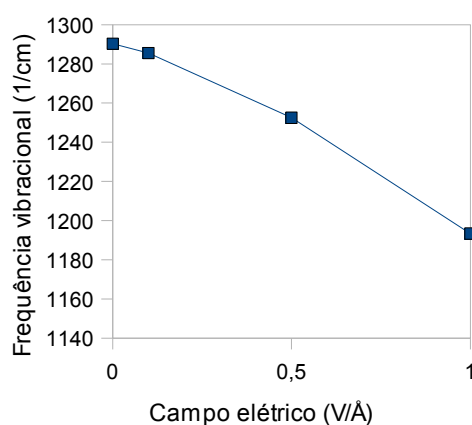
Tabela 5.40 - Frequências vibracionais calculadas para o ânion metanossulfonato adsorvido.

Deformação	n° de onda (cm ⁻¹)
δ_s SO ₃	344,7 - 359,4 - 415,6
ρ SO ₃	456,6
ω SO ₃	520,1
ν_{as} SO ₃	781,7
ν C-S	830,5
ν_s SO ₃	896,8
ρ CH ₃	974,2 - 983,5
ν S-O	1080,9
δ_{as} CH ₃	1081,5
δ_s CH ₃	1290,3
ν_{as} CH ₃	2655,2 - 2658,1
ν_s CH ₃	2775,6

Tabela 5.41 - Valores de frequência vibracional da δ_s CH₃ sob campos elétricos de intensidades variadas para o sistema ânion-Pt₁₃ (100).

Campo elétrico (V/Å)	0,000	0,005	0,010	0,100	0,500	1,000
δ_s CH ₃	1290,3	1290,6	1290,2	1285,5	1252,5	1193,4

Observa-se que em campos pouco intensos (0,005 e 0,010 V/Å) não ocorrem alterações importantes no valor daquela frequência. Em campo moderado (0,100 V/Å) e alto (0,500 e 1,000 V/Å) o valor da frequência diminui consideravelmente. É o mesmo comportamento exibido quando o ânion se encontra adsorvido na superfície (111) (conforme seção 5.3.3).

Figura 5.49 - Variação do modo δ_s do grupo metila em relação ao campo externo para o sistema ânion-Pt₁₃ (100).

5.9.4 Dados geométricos em valores de campo elétrico próximos à faixa experimental

O sistema ânion-Pt₁₃ (100) foi submetido a uma série de valores de campo elétrico próximos aqueles aplicados experimentalmente por Garcia (1997). Os resultados para os comprimentos e ângulos de ligações estão reunidos nas Tabelas 5.42 e 5.43, respectivamente. Da mesma maneira ocorrida na análise exploratória, o comprimento das ligações C–H aumentou com o aumento da intensidade do campo externo. Já os ângulos H–C–H sofreram, em geral, uma pequena diminuição (de 0,9°, em média). A ligação C–S apresentou um leve aumento em seu comprimento sob um campo de 0,025 V/Å. Com o aumento da intensidade desse campo, a ligação C–S sofreu um gradual encurtamento.

As ligações S–O apresentaram, em seus comprimentos, uma leve oscilação ao longo da série de campos aplicados. Essa oscilação também está presente na variação dos ângulos

Tabela 5.42 - Comprimentos de ligações, em ângströms (Å), para o ânion metanossulfonato adsorvido em Pt₁₃ (100) e submetido a valores de campo elétrico próximos ao experimental.

Ligação	Campo elétrico (V/Å)						
	0,000	0,024	0,050	0,075	0,100	0,125	0,150
C-H(1)	1,108	1,108	1,109	1,110	1,110	1,110	1,111
C-H(2)	1,106	1,107	1,108	1,109	1,110	1,110	1,111
C-H(3)	1,106	1,107	1,108	1,109	1,110	1,110	1,111
C-S	1,714	1,712	1,710	1,705	1,703	1,702	1,700
S-O(1)	1,546	1,548	1,550	1,548	1,560	1,567	1,546
S-O(2)	1,545	1,561	1,562	1,550	1,538	1,544	1,574
S-O(3)	1,460	1,451	1,452	1,465	1,469	1,461	1,457
O(1)-Pt	2,231	2,230	2,228	2,230	2,197	2,187	2,228
O(2)-Pt	2,248	2,200	2,197	2,227	2,253	2,239	2,178

Tabela 5.43 - Ângulos de ligações, em graus, para o ânion metanossulfonato adsorvido em Pt₁₃ (100) e submetido a valores de campo elétrico próximos ao experimental.

Ângulo	Campo elétrico (V/Å)						
	0,000	0,024	0,050	0,075	0,100	0,125	0,150
H(2)-C-H(1)	105,0°	104,8°	104,7°	104,5°	104,4°	104,3°	104,1°
H(1)-C-H(3)	105,0°	104,9°	104,8°	104,6°	104,4°	104,4°	104,2°
H(3)-C-H(2)	105,2°	105,0°	104,9°	104,6°	104,4°	104,3°	104,1°
O(1)-S-O(2)	103,8°	102,8°	102,7°	103,3°	103,3°	103,3°	102,4°
O(2)-S-O(3)	109,9°	109,3°	109,1°	108,5°	109,0°	108,9°	107,6°
O(3)-S-O(1)	109,2°	110,6°	110,4°	108,6°	107,3°	108,3°	109,8°
θ	8,1°	10,7°	10,5°	8,7°	9,6°	10,4°	10,3°

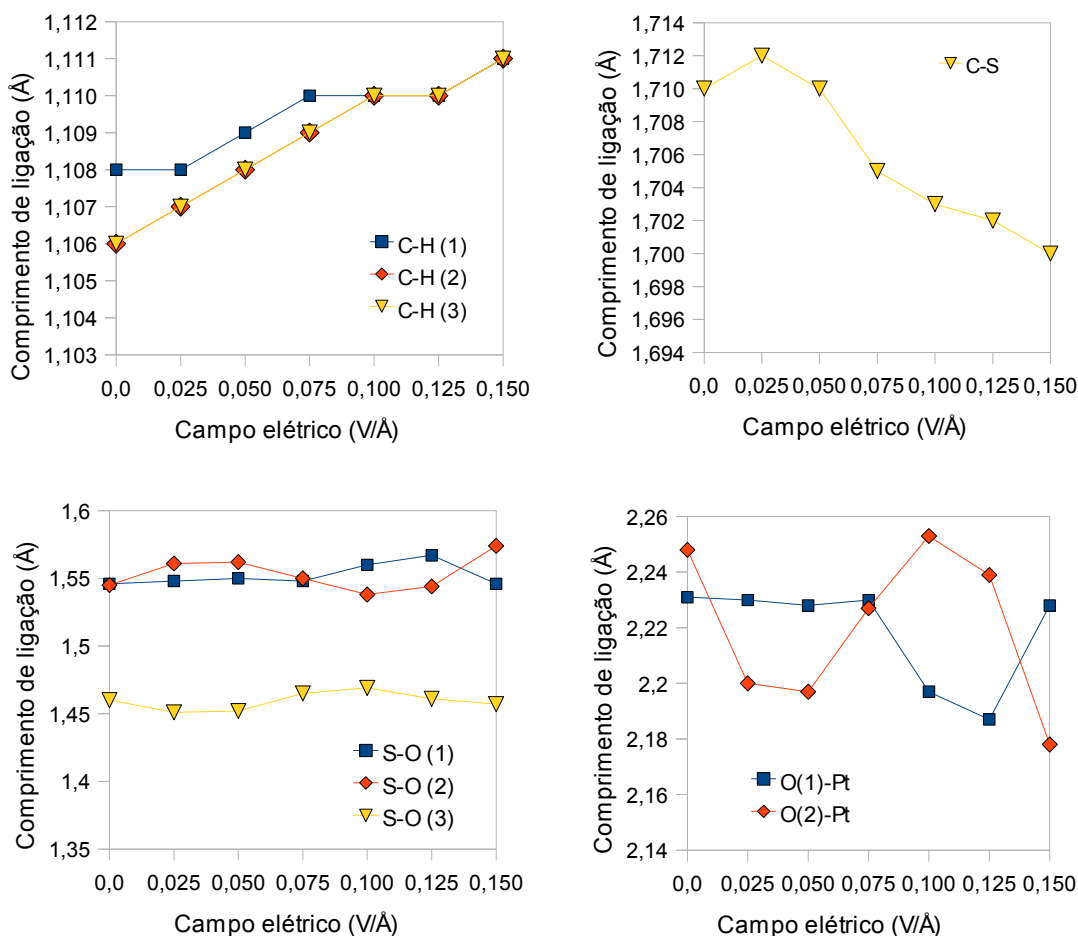


Figura 5.50 - Análise gráfica da variação dos comprimentos de ligações do ânion metanossulfonato no sistema ânion- Pt_{13} (100), em valores de campo elétrico próximos ao experimental.

O-S-O. Uma oscilação mais intensa é vista no comprimento das ligações O-Pt: enquanto uma das ligações aumenta, outra sofre uma diminuição (principalmente a partir de 0,075 V/Å). O comportamento dos comprimentos das ligações pode ser visualizado nos gráficos da Figura 5.50.

A variação do ângulo de inclinação do ânion (tomando por base a ligação C-S) em relação à normal da superfície (denominado ângulo θ) também apresentou uma oscilação entre os valores de 8,1° e 10,7° ao longo da série de campos aplicados.

5.9.5 Momento dipolar, transferência de carga e frequência vibracional do modo $\delta_s \text{CH}_3$ na faixa de campo elétrico próxima ao experimental

A Tabela 5.44 relaciona a carga total do ânion e o seu momento dipolar, além do momento dipolar do grupo metila na faixa de campo próxima ao experimental. Como

Tabela 5.44 - Valores para a carga (múltiplo de e) e para o momento dipolar do ânion ($\mu_{\text{ânion}}$) e do grupo metila (μ_{metila}) em valores de campo elétrico próximos ao experimental.

	Campo elétrico (V/Å)						
	0,000	0,024	0,050	0,075	0,100	0,125	0,150
Carga do ânion (e)	-0,411	-0,372	-0,362	-0,374	-0,352	-0,362	-0,299
$\mu_{\text{ânion}}$ (D)	7,571	7,561	7,688	8,027	8,127	8,003	8,130
μ_{metila} (D)	0,032	0,087	0,156	0,267	0,337	0,369	0,458

esperado, a carga total do ânion torna-se menos negativa à medida que se intensifica o campo externo, indicando a transferência de carga entre o adsorvato e a superfície do cluster.

A variação do momento dipolar do ânion em função do campo externo pode ser visualizada no gráfico da Figura 5.51(a). Observa-se um aumento no valor dessa propriedade, embora esse aumento não seja linear. Essa característica de linearidade está mais presente na variação do momento dipolar do grupo metila com o campo externo (Figura 5.51b).

Já a frequência vibracional da deformação angular simétrica do grupo metila ($\delta_s \text{CH}_3$) apresentou um comportamento similar àquele observado na análise exploratória, ou seja, apresentou um deslocamento em seu número de onda para valores menores. No entanto, essa diminuição quando aplicado uma série de campo com intensidades próximas às intensidades experimentais mostrou-se pouco pronunciada. A variação foi de apenas $8,4 \text{ cm}^{-1}$. Essa variação pode ser acompanhada no gráfico da Figura 5.52, enquanto os valores individuais são relacionados na Tabela 5.45.

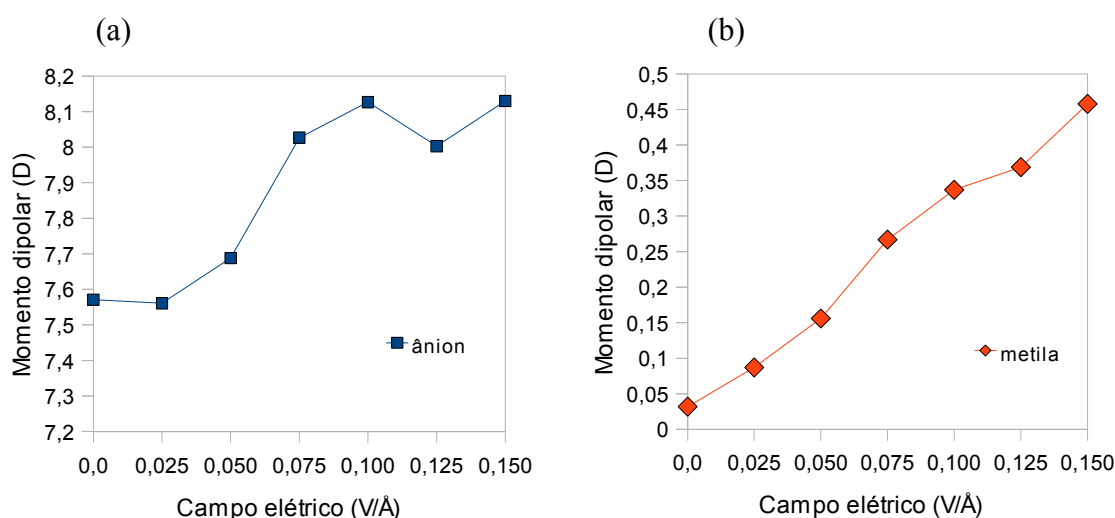


Figura 5.51- (a) Variação do momento dipolar (em debye) do ânion metanossulfonato adsorvido no cluster $\text{Pt}_{13}(100)$ na faixa de campo próxima ao experimental; (b) variação do momento dipolar (em debye) do grupo metila na faixa de campo próxima ao experimental.

Tabela 5.45 - Valores de frequência vibracional da δ_s CH₃ em valores de campos elétricos próximos aos valores experimentais para o sistema ânion-Pt₁₃ (100).

Campo elétrico (V/Å)	0,000	0,024	0,050	0,075	0,100	0,125	0,150
δ_s CH ₃	1290,3	1288,7	1288,5	1286,8	1285,5	1283,1	1281,6

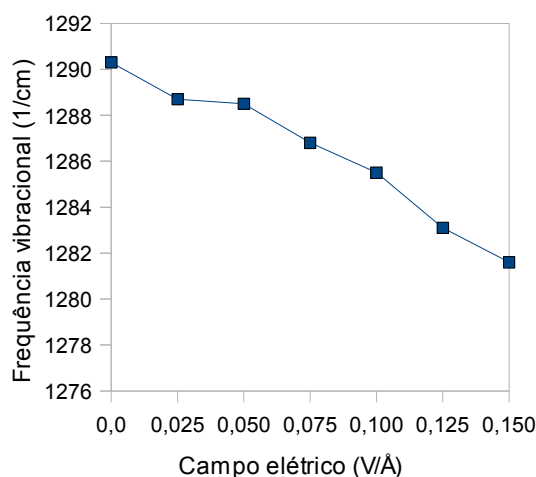


Figura 5.52 - Variação do modo δ_s do grupo metila em relação ao campo externo para o sistema ânion-Pt₁₃ (100). A série de intensidades de campo elétrico corresponde aproximadamente aos valores experimentais.

5.10 SISTEMA ÂNION-Pt₁₃ (100) NA PRESENÇA DE TRÊS MOLÉCULAS DE H₂O

5.10.1 Dados referentes à geometria do ânion e das moléculas de água

Ao sistema ânion-Pt₁₃ (100) foram adicionadas três moléculas de água de modo a simular a dupla camada próxima à superfície de um eletrodo de platina com orientação (100). O sistema foi então submetido a um intervalo de campo externo próximo ao intervalo aplicado experimentalmente, além de dois valores de campo mais altos: 0,300 e 0,500 V/Å. As moléculas de água foram inicialmente posicionadas ao redor do grupo metila. Após a otimização com e sem os valores de campo elétrico, as moléculas de água assumiram uma configuração onde a proximidade com o átomo de enxofre do ânion fosse maior. A Figura 5.53 mostra a geometria de adsorção do ânion e das moléculas de água ao seu redor no sistema submetido a um campo externo de 0,075 V/Å.

Na faixa de campo próximo ao experimental (ou seja, entre 0,0 e 0,150 V/Å), o ânion assume uma simetria de adsorção do tipo C₁, com dois dos átomos de oxigênio do ânion

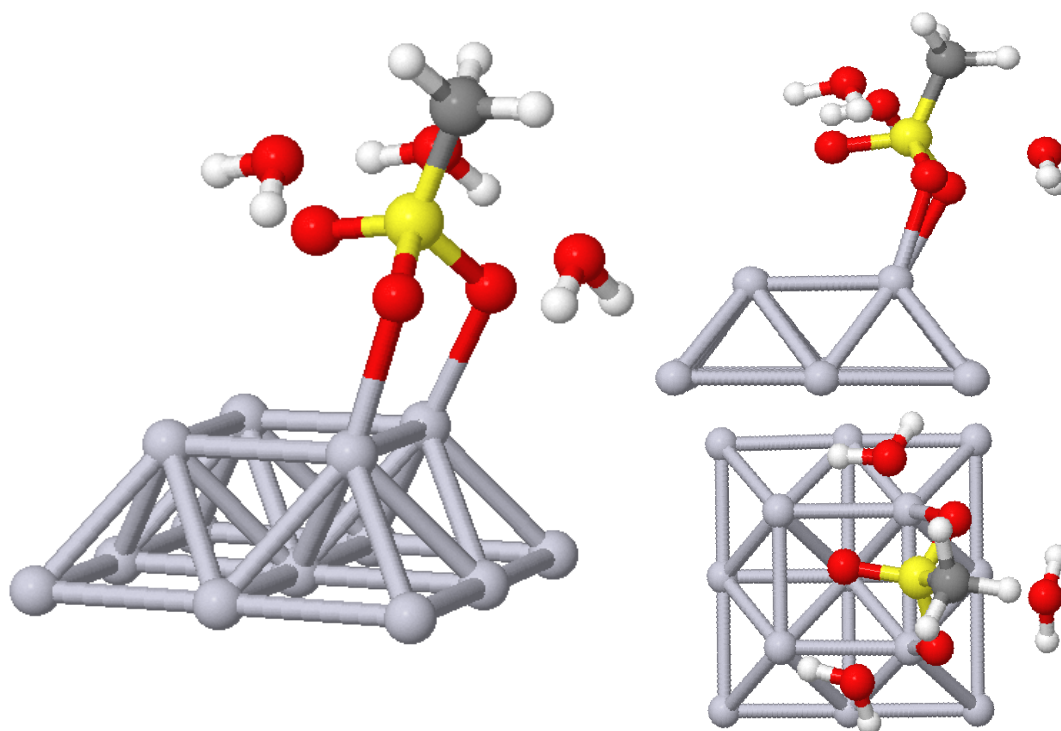


Figura 5.53 - Sistema ânion- Pt_{13} (100) na presença de três moléculas de água e submetido a um campo elétrico externo de $0,075 \text{ V/\AA}$, visto em três posições diferentes.

coordenados a dois átomos de platina. Em campos um pouco mais intensos ($0,300$ e $0,500 \text{ V/\AA}$), porém, a simetria de adsorção muda para C_{3v} , com os três átomos de oxigênio coordenados a três átomos de platina. Esse fato é ilustrado pelas Figuras 5.54(a) e 5.54(b). Além disso, as moléculas de água posicionam-se de maneira que o plano definido pelas ligações O–H se torne quase paralelo à superfície do cluster e, no campo $0,500 \text{ V/\AA}$, uma das moléculas de água adsorve-se na superfície metálica. Essa ligação apresenta um comprimento de ligação $\text{O}_{(\text{água})}\text{--Pt}$ igual a $2,456 \text{ \AA}$ (Figura 5.54b).

Os comprimentos e ângulos de ligações referentes ao ânion metanossulfonato encontram-se reunidos nas Tabelas 5.46 e 5.47, respectivamente. Os gráficos da Figura 5.55 exibem o comportamento dos comprimentos das ligações do ânion sob a série de campos externos aplicados. Verifica-se que as ligações C–H, ao contrário do que ocorre no sistema sem as moléculas de água, não apresentam um aumento contínuo em seus valores. O comportamento pode ser classificado como oscilatório, principalmente em relação à ligação C–H(3), que apresenta uma oscilação mais aguda que as duas outras ligações C–H (Figura 5.55a). Um comportamento semelhante é visto para a ligação C–S: entre o sistema sem o campo e com a presença de um campo externo de $0,150 \text{ V/\AA}$, o comprimento da ligação C–S aumenta e diminui quase regularmente (Figura 5.55b).

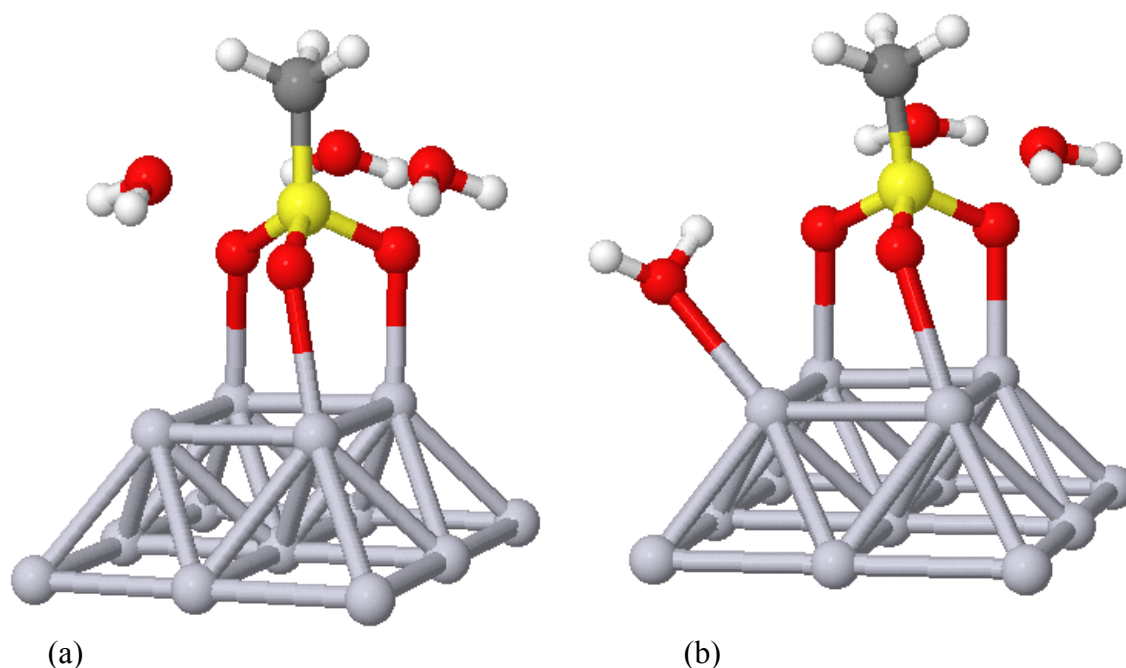


Figura 5.54 - Sistema ânion- Pt_{13} (100) na presença de três moléculas de água: (a) sob um campo externo igual a $0,300 \text{ V/\AA}$; (b) sob um campo externo de $0,500 \text{ V/\AA}$.

Tabela 5.46 - Comprimentos de ligações, em ângströms ($\text{\AA}$), para o ânion metanossulfonato adsorvido em Pt_{13} (100) na presença de três moléculas de água e submetido a uma série de campos elétricos externo.

Ligação	Campo elétrico ($\text{V/\AA}$)								
	0,000	0,025	0,050	0,075	0,100	0,125	0,150	0,300	0,500
C-H(1)	1,112	1,115	1,113	1,115	1,115	1,115	1,117	1,119	1,126
C-H(2)	1,110	1,113	1,111	1,114	1,114	1,115	1,115	1,118	1,112
C-H(3)	1,122	1,113	1,124	1,113	1,117	1,116	1,117	1,120	1,124
C-S	1,693	1,697	1,690	1,696	1,692	1,693	1,690	1,683	1,675
S-O(1)	1,549	1,485	1,577	1,481	1,555	1,584	1,467	1,552	1,580
S-O(2)	1,507	1,594	1,491	1,601	1,475	1,498	1,569	1,556	1,530
S-O(3)	1,597	1,598	1,591	1,601	1,681	1,603	1,688	1,598	1,573
O(1)-Pt	2,280	2,188	2,203	2,174	2,254	2,211	2,217	2,310	2,275
O(2)-Pt	2,196	2,184	2,213	2,182	2,029	2,165	2,009	2,167	2,189
O(3)-Pt	—	—	—	—	—	—	—	2,299	2,365

Já as ligações S–O sofrem um efeito "gangorra", onde o comprimento de uma das ligações aumenta ao mesmo tempo em que a outra diminui. A terceira ligação, S–O(3), não sofre alterações significativas em seu comprimento, a não ser sob os campos $0,100$ e $0,150 \text{ V/\AA}$, quando apresenta um aumento considerável (Figura 5.55c). As ligações O–Pt exibem, entre $0,025$ e $0,075 \text{ V/\AA}$, praticamente os mesmos valores de comprimento. Em

Tabela 5.47 - Ângulos de ligações, em graus, para o ânion metanossulfonato adsorvido em Pt_{13} (100) na presença de três moléculas de água e submetido a diversos valores de campo elétrico.

Ângulo	Campo elétrico (V/Å)								
	0,000	0,025	0,050	0,075	0,100	0,125	0,150	0,300	0,500
H(2)-C-H(1)	105,4°	105,0°	105,2°	104,8°	104,8°	104,7°	104,4°	103,7°	102,2°
H(1)-C-H(3)	104,1°	105,0°	103,7°	104,8°	104,4°	104,5°	104,3°	103,5°	101,7°
H(3)-C-H(2)	105,6°	105,3°	105,4°	105,1°	104,6°	104,6°	104,5°	103,7°	103,9°
O(1)-S-O(2)	107,4°	104,9°	105,4°	104,5°	108,1°	104,3°	107,2°	105,1°	101,0°
O(2)-S-O(3)	103,1°	99,8°	105,5°	99,0°	102,3°	102,9°	99,0°	100,6°	103,4°
O(3)-S-O(1)	100,2°	103,8°	99,8°	104,2°	97,1°	99,8°	102,4°	100,2°	102,4°
θ	9,0°	14,6°	8,6°	18,6°	18,0°	9,4°	20,2°	5,0°	6,6°

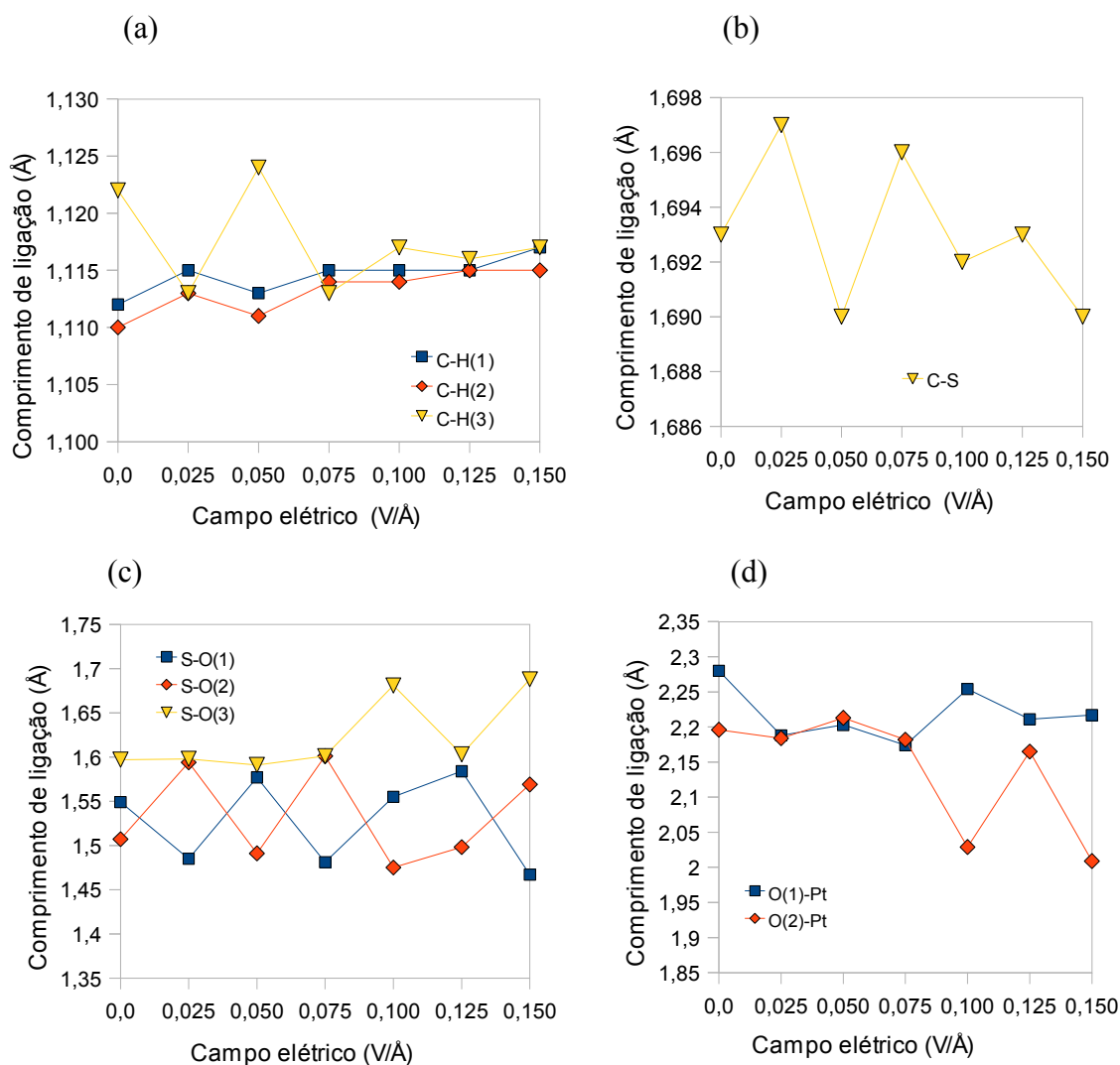


Figura 5.55 - Análise gráfica da variação dos comprimentos de ligações do ânion metanossulfonato no sistema ânion- Pt_{13} (100) na presença de três moléculas de água, em valores de campo elétrico próximos ao experimental. Variação do comprimento das ligações: (a) C-H; (b) C-S; (c) S-O e (d) O-Pt.

campos mais intensos, o comportamento dessas ligações se torna menos previsível (Figura 5.55d).

Pode-se notar, também, que o ângulo θ (ou seja, a inclinação do eixo da ligação C–S em relação à normal da superfície) apresentou uma grande oscilação ao longo da série de campos aplicados (Tabela 5.47), principalmente quando se compara essa variação com aquela observada no sistema ânion-Pt₁₃ (100) na ausência das moléculas de água (Tabela 5.43). Esse comportamento pode ser visualizado no gráfico da Figura 5.56(a). As distâncias de cada uma das moléculas de água em relação ao ânion (ou mais precisamente, do átomo de enxofre) estão reunidos, juntamente com os valores médios dessas distâncias, na Tabela 5.48. A variação das distâncias das moléculas de água em função do campo externo é mostrada no gráfico da Figura 5.56(b).

A oscilação do ângulo θ pode ser relacionada à maior ou menor proximidade das moléculas de água ao átomo de enxofre do ânion metanossulfonato adsorvido. Entre 0,0 e 0,100 V/Å, observa-se um comportamento inversamente proporcional: à medida que as distâncias S...OH₂ diminuem (moléculas de água aproximando-se do ânion), o ângulo θ aumenta, e vice-versa. Como esse fato não foi observado no sistema sem as moléculas de água, presume-se que estas atuem sobre o ânion, juntamente com o campo externo, de modo a induzir uma certa instabilidade em sua geometria de adsorção. Nos campos mais intensos (0,300 e 0,500 V/Å), a atração eletrostática da superfície de platina torna-se muito intensa, resultando no estabelecimento da simetria C_{3v} por parte do ânion e no direcionamento das

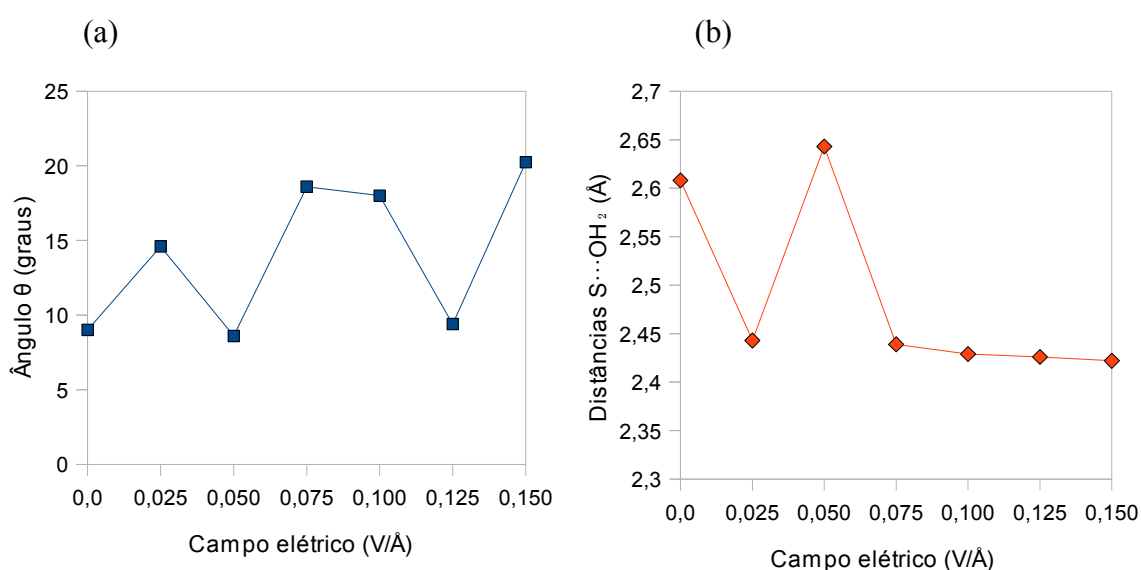


Figura 5.56 - (a) Variação do ângulo θ em função do campo aplicado; (b) variação da distância média das moléculas de água em relação ao átomo de enxofre do ânion metanossulfonato adsorvido para a série de campos aplicados.

Tabela 5.48 - Distâncias das moléculas de água em relação ao átomo de enxofre do ânion metanossulfonato adsorvido no cluster Pt_{13} (100) e submetido a vários valores de campo elétrico

Distâncias	Campo elétrico (V/Å)								
	0,000	0,025	0,050	0,075	0,100	0,125	0,150	0,300	0,500
S...OH ₂	2,434	2,500	2,392	2,505	2,442	2,407	2,500	2,416	2,362
S...OH ₂	2,381	2,410	2,390	2,402	2,335	2,391	2,341	2,417	2,353
S...OH ₂	3,010	2,419	3,148	2,409	2,509	2,480	2,426	2,366	3,682*
Média	2,608	2,443	2,643	2,439	2,429	2,426	2,422	2,400	2,799

*adsorve-se na superfície do cluster.

moléculas de água para os átomos de platina (Figura 5.54).

Além de provocar a grande variação no ângulo θ , a presença das moléculas de água pode também explicar a variação desigual no comprimento das ligações C–H (Figura 5.55a) e a oscilação do comprimento da ligação C–S (Figura 5.55b) e das ligações S–O (Figura 5.55c) nos valores de campo próximos ao experimental. A atração eletrostática entre o oxigênio (eletro negativo) presente nas moléculas de água e o átomo de enxofre (eletro positivo) do ânion com a coordenação C_1 , juntamente com o campo externo perpendicular à superfície do cluster, acabam distorcendo a geometria do adsorvato e levando-o a posições cada vez mais inclinadas em relação à superfície. Em posições mais inclinadas, as ligações sofrem a influência do campo de maneira desigual, resultando no estiramento de algumas ligações e no encurtamento de outras.

Tal fato pode ser um indicativo da maior possibilidade que essa configuração de adsorção apresenta em sofrer reações de decomposição. A ligação C–S, por exemplo, mostra-se extremamente suscetível à proximidade das moléculas de água: quando essas últimas se aproximam, o comprimento da ligação C–S se torna maior (campo 0,025 V/Å) e, quando se afastam, o comprimento diminui (campo 0,050 V/Å) (Figura 5.55b). Assim, o rompimento da ligação C–S, com o simultâneo ataque nucleofílico de uma das moléculas de água ao átomo de enxofre, poderia ser uma possível rota para a formação de ânion sulfato (SO_4^{2-}), uma vez que esse é um dos produtos obtidos em sistemas dessa espécie (GARCIA, 1997).

Outra alteração importante é aquela que a ligação C–H(3) apresenta na série de campo próxima à série experimental e que destoa do comportamento das outras duas ligações C–H. Sob o campo de 0,050 V/Å, por exemplo, a distância C–H(3) aumenta, juntamente com o aumento da distância média das moléculas de água em relação ao ânion. Esse aumento ocorre concomitantemente à diminuição do ângulo θ . Portanto pode-se descartar a possibilidade de interação entre o átomo de hidrogênio e algum dos átomos de platina

superficiais como causa¹ desse aumento no comprimento C–H(3). No entanto, não se pode rejeitar a possibilidade de uma primeira etapa em uma reação de desidrogenação do grupo metila, reação essa motivada principalmente pela distorção das ligações do ânion adsorvido e que resultaria em CO₂ como produto final (uma vez que o CO₂ é outro dos produtos detectados por Garcia (1997)).

De acordo com o exposto acima e nas seções anteriores, a simetria de adsorção C_{2v} mostra-se muito menos estável e sujeita a distorções quando submetida ao campo externo e às moléculas de água. Desse modo, pode-se inferir uma reatividade maior do ânion metanossulfonato quando adsorvido em platina (100) em virtude de sua geometria de adsorção neste tipo de superfície, o que explica a maior atividade catalítica da superfície (100) quando comparada à superfície (111) (GARCIA, 1997).

5.10.2 Carga e momento dipolar do ânion e frequência vibracional do modo δ_s CH₃

As propriedades elétricas do ânion adsorvido no cluster Pt₁₃ (100) na presença de três moléculas de água foram calculados. A carga total do ânion metanossulfonato e o seu momento dipolar, juntamente com os valores de momento dipolar do grupo metila estão reunidos na Tabela 5.49.

Na faixa de campo próxima ao experimental, os valores de carga total do ânion metanossulfonato apresentam uma diminuição (em módulo) com o aumento da intensidade do campo externo, indicando a tendência de transferência de carga no sentido ânion-superfície. Essa regularidade é quebrada, no entanto, sob o campo 0,125 V/Å, quando a carga total aumenta (em módulo), voltando a cair sob 0,150 V/Å. A carga total do ânion volta a aumentar sob campos mais intensos (0,300 e 0,500 V/Å).

Tabela 5.49 - Valores para a carga (múltiplo de e) e para o momento dipolar do ânion ($\mu_{\text{ânion}}$) e do grupo metila (μ_{metila}) na presença de moléculas de água e em valores de campo elétrico próximos ao experimental.

Campo elétrico (V/Å)									
	0,000	0,025	0,050	0,075	0,100	0,125	0,150	0,300	0,500
Carga do ânion (e)	-0,346	-0,306	-0,334	-0,290	-0,152	-0,267	-0,100	-0,208	-0,215
$\mu_{\text{ânion}}$ (D)	9,961	10,239	10,089	10,343	10,288	10,569	10,135	11,066	10,956
μ_{metila} (D)	0,771	0,769	0,877	0,826	0,944	0,964	1,028	1,303	1,445

¹ Estudos teóricos realizados por Papoian, Nørskov e Hoffman (2000) demonstram que um dos átomos de hidrogênio em um grupo metila adsorvido em platina apresenta um aumento em seu comprimento em razão da interação com a superfície metálica. Os autores apontam esse fato como o primeiro passo em uma reação de desidrogenação sobre superfícies de platina.

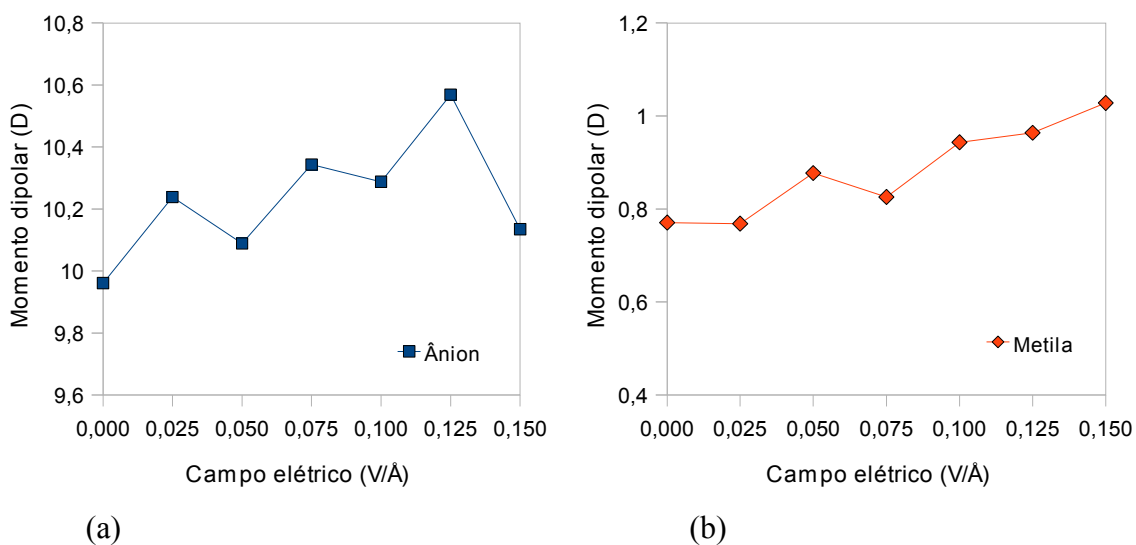


Figura 5.57- (a) Variação do momento dipolar (em debye) do ânion metanossulfonato adsorvido no cluster $Pt_{13}(100)$ na faixa de campo próxima ao experimental e na presença de moléculas de água; (b) variação do momento dipolar (em debye) do grupo metila na faixa de campo próxima ao experimental e na presença de moléculas de água.

Já o momento dipolar do ânion sofre algumas oscilações ao longo da série de campos aplicados. Essas oscilações podem ser visualizadas no gráfico da Figura 5.57(a). Na faixa que vai de 0,0 a 0,100 V/Å, o comportamento do momento dipolar coincide com a variação observada no ângulo θ : para cada aumento no ângulo observa-se um aumento no valor do momento dipolar do ânion e, para cada diminuição, uma queda correspondente no valor do momento dipolar. Acima de 0,100 V/Å, essa correspondência deixa de ser verdadeira. Na faixa considerada, no entanto, essa correspondência é um reflexo inverso da distância média assumida pelas moléculas de água ao redor do ânion: quanto menor essa distância, maior é o momento dipolar do ânion. Esse comportamento coincide com aquele do sistema ânion- $Pt_{10}(111)$ em presença de três moléculas de água (seção 5.4.2), embora no caso do sistema (100) há mais picos positivos e negativos. O momento dipolar do grupo metila, por outro lado, não é muito influenciado pela inclinação do ânion ou pelas moléculas de água, uma vez que a variação dessa propriedade ao longo da série de campos aplicados não mostra grandes irregularidades (Figura 5.57b). No entanto, os valores gerais para o momento dipolar do grupo metila na presença das moléculas de água são mais elevados que os valores correspondentes para o mesmo sistema sem as moléculas de água (conforme Tabela 5.44).

Tabela 5.50 - Valores de frequência vibracional da $\delta_s CH_3$ em diversos valores de campos elétricos para o sistema ânion- $Pt_{13}(100)$ na presença de moléculas de água.

Campo elétrico (V/Å)	0,000	0,025	0,050	0,075	0,100	0,125	0,150	0,300	0,500
$\delta_s CH_3$	1312,7	1320,2	1309,8	1318,9	1315,4	1319,0	1315,6	1312,7	1281,7

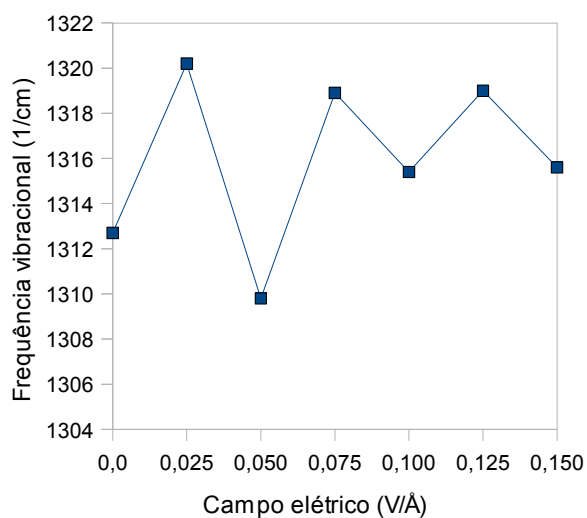


Figura 5.58 - Variação do modo δ_s do grupo metila em relação ao campo externo para o sistema ânion- Pt_{13} (100) na presença de três moléculas de água. A série de intensidades de campo elétrico corresponde aproximadamente aos valores experimentais.

Em relação à frequência vibracional da deformação angular simétrica do grupo metila, observou-se uma variação em seu valor de número de onda que acompanha, sob o intervalo de campo entre 0,0 e 0,100 V/Å, as variações de momento dipolar do ânion e da distância média das moléculas de água. Esse comportamento é visto no gráfico da Figura 5.58, elaborado com os dados da Tabela 5.50. Embora essa deformação específica não seja detectada experimentalmente em virtude da inclinação do ânion (o que dificulta a interação do grupo metila com a radiação p-polarizada) (GARCIA, 1997), a variação registrada no valor dessa frequência vibracional reforça a tese de que a interação das moléculas de água com o adsorvato (em conjunto com o campo externo) resulta nas mudanças observadas para aquela propriedade.

6 CONCLUSÕES

O ânion metanossulfonato e a sua interação com eletrodos de platina de orientações cristalográficas (111) e (100) foram estudados com o uso do método semi-empírico PM6, empregando-se a aproximação de cluster para simular a superfície desses eletrodos. Os resultados obtidos confirmam os modelos de adsorção propostos experimentalmente. Em superfícies (111) o ânion adsorve-se com uma simetria C_{3v} , com os três átomos de oxigênio coordenando-se a três átomos de platina superficiais. Na superfície (100), o modo mais estável de adsorção ocorre por intermédio de dois dos átomos de oxigênio, que coordenam-se com dois átomos de platina (simetria C_1). Os orbitais de fronteira calculados indicam que a ligação ânion-platina se dá por meio dos orbitais p preenchidos (HOMO) dos átomos de oxigênio do ânion com orbitais d vazios (LUMO) dos átomos de platina dos clusters de duas camadas utilizados.

As frequências vibracionais do ânion, tanto no estado isolado quanto adsorvido, foram calculadas sob a influência de vários valores de campo elétrico externo, bem como na ausência de qualquer campo. No caso do ânion isolado, as frequências vibracionais na ausência de campo fornecidas pelo método PM6 foram comparadas com os resultados de cálculos DFT e com resultados experimentais extraídos da literatura. Os resultados PM6 apresentaram um desvio médio um pouco maior daquele fornecido pelo método DFT (-8,42% e -5,47%, respectivamente) em relação aos valores experimentais. Esse erro médio está dentro da faixa de erro esperada e mostra que o resultado obtido pelo PM6 é comparável ao resultado do método DFT.

Já sob uma série de campos elétricos de intensidade crescente, os valores de todas as frequências vibracionais do ânion sofreram alterações - o chamado efeito Stark vibracional. Para o modo $\delta_s \text{CH}_3$, houve uma diminuição crescente em seu valor de número de onda, ou seja, sua taxa de variação Stark apresentou uma inclinação negativa. O mesmo comportamento foi observado quando aplicou-se a série de campo mais próxima aos valores experimentais. No entanto, o comportamento oposto (Δ_{stark} positiva) foi observado quando nos cálculos se levou em conta a permissividade relativa do meio aquoso, o que revela a importância do solvente aquoso nas alterações vibracionais para este tipo de deformação.

Da mesma maneira, a frequência vibracional do modo $\delta_s \text{CH}_3$ para o ânion adsorvido na superfície (111) corresponde ao comportamento experimental somente quando se leva em consideração a interação dipolo-dipolo entre as moléculas de água e o ânion. O modo de organização das moléculas de água ao redor do ânion, entretanto, é crucial para o

deslocamento do número de onda daquela frequência para valores maiores, tal como acontece no sistema real. E apenas quando o HOMO das moléculas de água está orientado diretamente para o centro eletropositivo do ânion (ou seja, o átomo de enxofre), é que a taxa de variação Stark atinge um valor mais próximo ao experimental. Assim, o sistema ânion-Pt₁₀ (111) na presença de três moléculas de água demonstrou ser o modelo que mais corresponde ao sistema real (solução-eletrodo (111)), fornecendo um vislumbre do provável arranjo da dupla camada elétrica na interface eletrodo-solução nesse tipo de sistema.

Por outro lado, o grau de recobrimento da superfície não parece ser um fator importante para o deslocamento do número de onda do modo δ_s CH₃, como foi demonstrado nos sistemas ânion-Pt₁₃ (111), embora esse fator influencie diretamente a intensidade de sua banda de absorção.

Para os sistemas (100), a mesma dependência do valor da frequência do modo δ_s CH₃ em relação às moléculas de água foi observada. No entanto, em razão da geometria de adsorção inclinada do ânion, o valor da frequência (juntamente com o momento dipolar do ânion) oscilam bastante conforme a distância entre o ânion e as moléculas de água. Essa oscilação é um reflexo da distorção, causada pelo campo externo e pela presença das moléculas de água, no ânion adsorvido em simetria C₁. Os comprimentos e os ângulos de ligações sofrem variações bem diferentes daquelas observadas para o mesmo sistema sem as moléculas de água ou para os sistemas ânion-Pt (111). Essa instabilidade induzida pela simetria C₁ e incrementada pela presença do campo externo e das moléculas de água, pode ser responsável pela maior reatividade do ânion metanossulfonato em eletrodos de platina (100) observada experimentalmente.

A interação dipolo-dipolo entre o ânion e as moléculas de água também é responsável pelas alterações específicas observadas nos comprimentos de ligações para o ânion adsorvido em uma superfície (111), uma vez que a variação nesses valores assume características muito diferentes nos sistemas sem as moléculas de água.

A comparação entre os valores de comprimento e ângulos de ligações calculados neste trabalho para o ânion metanossulfonato e resultados de cálculos DFT para espécies similares (SO₃ e SO₄) adsorvidas em platina (111) demonstra que o método PM6 é capaz de fornecer resultados próximos àqueles de métodos mais sofisticados. Além disso, o cruzamento das informações obtidas em diferentes fontes permitiu uma comparação aproximada entre os resultados experimentais e aqueles calculados para a faixa de campo compreendida entre 0,0 e 0,150 V/Å. Com base nessa comparação, pode-se afirmar que o método PM6 é capaz de descrever satisfatoriamente sistemas eletroquímicos, com a vantagem de exigir um custo

computacional muito menor em relação aos métodos totalmente teóricos, como *ab-initio* ou DFT.

6.1 PERSPECTIVAS FUTURAS

Com o uso de uma ferramenta computacional, um dos fenômenos observados experimentalmente para sistemas eletroquímicos contendo metanossulfonato foi explicado: o fenômeno de deslocamento do número de onda do modo δ_s CH₃ (ou simplesmente efeito Stark do modo δ_s CH₃). No entanto, a decomposição desse ânion em eletrodos de platina ainda está para ser elucidada. Algumas evidências estão reunidas nos resultados já apresentados: o aumento de pelo menos uma das ligações S–O simultaneamente ao encurtamento de pelo menos uma das ligações O–Pt nos sistemas ânion-Pt₁₀ (111) na presença de três moléculas de água; a oscilação do ânion e dos seus comprimentos de ligações na superfície (100) (por exemplo, o estiramento de uma das ligações C–H acompanhada da oscilação da ligação C–S).

Partindo-se destas evidências, algumas rotas de decomposição poderiam ser propostas e testadas por métodos computacionais. As entalpias dos sistemas assim obtidos poderiam ser comparadas, de modo a se estabelecer aquela rota que, teoricamente, teria maiores chances de ocorrer.

REFERÊNCIAS

ADAMSON, A.W.; GAST, A.P. **Physical Chemistry of Surfaces**. 6. ed. New York: John Wiley & Sons, 1997, 784 p.

ALLEN, H.C.; RAYMOND, E.A.; RICHMOND, G.L. Surface Structural Studies of Methanesulfonic Acid at Air/Aqueous Solution Interfaces Using Vibrational Sum Frequency Spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 105, n. 9, p. 1649-1655, 2001.

ANDRES, J.L. et al. Perturbed Infrared Spectrum and Vibrational Contribution to Electric Properties of CO₂: An ab Initio SCF Study. **Journal of Physical Chemistry**, v. 98, n. 11, p. 2803-2808, 1994.

ASHLEY, K.; PONS, S. Infrared Spectroelectrochemistry. **Chemical Review**, v. 88, n. 4, p. 673-695, 1988.

ATAKA, K.I.; KYOTSUYANAGI, T.; OSAWA, M. Potential-Dependent Reorientation of Water Molecules at an Electrode/Electrolyte Interface Studied by Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 25, p. 10664-10672, jun. 1996.

ATKINS, P.; PAULA, J. **Physical Chemistry**. 8 ed. Oxford: University Press, 2006, 1067 p.

BAGOTSKY, V. S. **Fundamentals of Electrochemistry**. 2. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2006. 722 p.

BAGUS, P.S. et al. Field-Induced Vibrational Frequency Shifts of CO and CN Chemisorbed on Cu(100). **Physical Review Letters**, v. 58, n. 6, p. 559-562, fev. 1987.

BENJAMIN, I. Molecular Dynamic Simulations in Interfacial Electrochemistry. In: BOCKRIS, J.O'M.; WHITE, R.E.; CONWAY, B.E. **Modern Aspects of Electrochemistry** n°31. New York: Kluwer Academic, 2002, p.115-173.

BISHOP, D.M. The vibrational Stark effect. **Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 4, p. 3179-3184, fev. 1993.

BLANCO, R.; ORTS, J.M. B3LYP study of water adsorption on cluster models of Pt(1 1 1), Pt(100) and Pt(110): Effect of applied electric field. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 26, p. 7796-7804, nov. 2008.

BROADBELT, L.J.; SNURR, R.Q. Applications of molecular modeling in heterogeneous catalysis research. **Applied Catalysis A: General**, v. 200, n. 1-2, p. 23-46, ago. 2000.

BUNGE, M. **Teoria e Realidade**. São Paulo: Perspectiva, 1974. 243p.

CALLISTER, W.D. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 7. ed. New York: John Wiley & Sons, 2007, 915 p.

CASTRO, M.A.; CANUTO, S. O Método de Hartree-Fock. In: **Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular**. MORGON, N.H.; COUTINHO, K. (Eds). São Paulo: Livraria da Física, 2007. p. 1-27.

CHACKALACKAL, S.M.; STAFFORD, F.E. Infrared Spectra of Methane-, Fluoro-, and Chlorosulfonic Acids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 88, n. 21, p.4815-4819, nov. 1966.

CHAK-TONG, A.; CHING-FAI, N.; MENG-SHENG, L. Methane Dissociation and Syngas Formation on Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, and Au: A theoretical Study. **Journal of Catalysis**, v. 185, n. 1, p.12-22, jul. 1999.

CHAK-TONG, A.; MENG-SHENG, L.; CHING-FAI, N. A Detailed Theoretical Treatment of the Partial Oxidation of Methane to Syngas on Transition and Coinage Metal (M) Catalysts (M= Ni, Pd, Pt, Cu). **Journal of Physical Chemistry A**, v. 102, n. 22, p. 3959-3969, maio 1998.

CHO, L.Y.; MADURRO, J.M.; ROMERO, J.R. Electrooxidation of β -dicarbonyl compounds using ceric methanesulfonate as mediator: some kinetics and spectroscopic studies. **Journal of Catalysis**. v. 186, n. 1, p. 31-35, ago. 1999.

CHWALEBA, D. et al. Sarcosine-methanesulfonic acid (2:1) crystal: X-ray structure, vibrational properties and nature of hydrogen bonds. **Journal of Molecular Structure**, v. 791, n. 1-3, p. 61-69, jun. 2006.

CLARK, T. **A Handbook of Computational Chemistry: a practical guide to chemical structure and energy calculations**. New York: John Wiley and Sons, 1985, 332 p.

CLAY, C.; HODGSON, A. Water and mixed OH/water adsorption at close packed metal surfaces. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 9, n. 1-2, p. 11-18, fev./abr. 2005.

DALOSTO, S.D.; VANDERKOOI, J. M.; SHARP, K.A. Vibrational Stark Effects on Carbonyl, Nitrile, and Nitrosyl Compounds Including Heme Ligands, CO, CN, and NO, Studied with Density Functional Theory. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 20, p. 6450-6457, 2004.

DESAI, S.K.; PALLASSANA, V.; NEUROCK, M. A Periodic Density Functional Theory Analysis of the Effect of Water Molecules on Deprotonation of Acetic Acid over Pd(111). **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 38, p. 9171-9182, ago. 2001.

DUARTE, H.A.; ROCHA, W.R. Teoria do Funcional da Densidade. In: **Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular**. MORGON, N.H.; COUTINHO, K. (Eds). São Paulo: Livraria da Física, 2007. p. 73-111.

FARIAS, M.J.S.; TREMILIOSI FILHO, G.; CAMARA, G.A. Eletrocatalise da oxidação de monóxido de carbono. **Orbital**, v. 1, n. 1, p. 75-100. Disponível em: <www.orbital.ufms.br/index.php/dqi/article/viewPDFInterstitial/7/4>. Acesso em: 28 set. 2009.

FERRE, D.C.; NIEMANTSVERDRIET, J.W. Vibrational Stark tuning rates from periodic DFT calculations: CO/Pt(111). **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 6, p. 2897-2906, fev. 2008.

FLOREZ, E. et al. Effect of surface site on the spin state of first-row transition metals adsorbed on MgO: Embedded cluster model and hybrid density functional theory calculations. **Physical Review B**, v. 78, n. 7, p. , ago. 2008.

GARCIA, J.R. **Estudo da adsorção e da decomposição do íon metanossulfonato sobre eletrodos de platina policristalina e monocristalina com face (111) e (100)**. 1997, 94 f. Dissertação (Mestrado em Ciências). Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997.

GARCÍA-HERNÁNDEZ, M. et al. Interpretation of vibrational spectra in electrochemical environments from first-principle calculations: computational strategies. In: MARUANI, J. et al. **New trends in quantum systems in chemistry and physics**. New York: Kluwer, 2000a, v. 2, p. 211-226.

GARCÍA-HERNÁNDEZ, M. et al. Reliability of the cluster model approach to the Stark tuning rate of adsorbates on metal surfaces: CO and OH⁻ on Pt(111). **Journal of Chemical Physics**, v. 113, n. 1, p. 364-368, jul. 2000b.

GIVAN, A.; LOEWENSCHUSS, A.; NIELSEN, C.J. Infrared spectrum and ab initio calculations of matrix isolated methanesulfonic acid species and its 1:1 water complex. **Journal of Molecular Structure**, v. 748, n. 1-3, p. 77-90, jun. 2005.

GOMES, J.F. **Estudo da adsorção e eletro-oxidação de etanol sobre platina por espectroscopia de geração de fótons de soma de frequências**. 2007, 109 f. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007. Disponível em <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75131/tde-14042008-110906/>>. Acesso em: 05 ago. 2009.

GOMES, J.R.B. **Processos Químicos em Interfaces**. 1999, 183 f. Tese (Doutorado em Química) - Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, Porto, 1999. Disponível em: <http://repositorio.up.pt/aberto/bitstream/10216/.../2162_TD_01_P.pdf>. Acesso em: 30 jul. 2009.

HARTNIG, C.; GRIMMINGER, J.; SPOHR, E. Adsorption of formic acid on Pt (111) in the presence of water. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 607, n. 1-2, p. 133-139, set. 2007.

HEAD-GORDON, M. Quantum Chemistry and Molecular Processes. **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 31, p. 13213-13225, ago. 1996.

HEHRE, W.J. **A Guide to Molecular Mechanics and Quantum Chemical Calculations**. Irvine: Wavefunction, 2003, 796 p.

HINCHLIFFE, A. **Modelling Molecular Structures**. Chichester: John Wiley and Sons, 2000, 336 p.

HIRSCHMUGL, C.J. Frontiers in infrared spectroscopy at surfaces and interfaces. **Surface Science**, v. 500, n. 1-3, p. 577-604, mar. 2002.

ILLAS, F. et al. Electric field effects on the vibrational frequency and bonding mechanism of CO on Pt(111). **Electrochimica Acta**, v. 44, n. 6-7, p. 1213-1220, nov. 1998.

IWASITA, T.; XINGHUA, X. Adsorption of water at Pt(111) electrode in HClO₄ solutions. The potential of zero charge. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 411, n.1-2, p. 95-102, ago. 1996.

JANIK, M.J.; NEUROCK, M. A first principles analysis of the electro-oxidation of CO over Pt(111). **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 18, p. 5517-5528, maio 2007.

JENSEN, F. **Introduction to Computational Chemistry**. Chichester: John Wiley & Sons, 1999. 429 p.

Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D. Disponível em: <<http://www.jmol.org/>>. Acesso em: 15 ago. 2009.

KIRTLEY, J.; HALL, J.T. Theory of intensities in inelastic-electron tunneling spectroscopy orientation of adsorbed molecules. **Physical Review B**, v. 22, n. 2, p. 848-856, jul. 1980.

KOLB, D.M. An atomistic view of electrochemistry. **Surface Science**, v. 500, n. 1-3, p. 722-740, mar. 2002.

KOPER, M.T.M. Combining experiment and theory for understanding electrocatalysis. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 574, n. 1-2, p. 375-386, jan. 2005.

LAMBERT, D.K. Vibrational Stark Effect of Adsorbates at Electrochemical Interfaces. **Electrochimica Acta**, v. 41, n. 5, p. 623-630, 1996.

LAVAGNOLI, L.V.; MADURRO, J.M.; ROMERO, J.R. Oxidações eletrocatalíticas de álcoois e dióis em meio bifásico utilizando metanossulfonato de Ce^{IV} como mediador. **Química Nova**, v. 21, n. 6, p. 731-734, nov./dez. 1998.

LEACH, A.R. **Molecular Modelling: Principles and Applications**. 2. ed. Edinburgh: Prentice Hall, 2001. 773 p.

LEON, A.A; DAUB, G.; SILVERMAN, R. Methanesulfonic Acid. A Useful Cyclizing Acidic Reagent. **Journal of Organic Chemistry**, v. 49, n. 23, p. 4544-4545, nov. 1984.

LEVINE, I.N. **Molecular Spectroscopy**. New York: John Wiley & Sons, 1975, 491 p.

LEVINE, I.N. **Quantum Chemistry**. 5. ed. New Jersey: Prentice-Hall, 2000. 739 p.

LEWARS, E. **Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics**. New York: Kluwer, 2004, 471 p.

LI, X.; LICHANG, W. Structures of Platinum Clusters: Planar or Spherical? **Journal of Physical Chemistry A**, v. 108, n. 41, p. 8605-8614, 2004.

LIDE, D.R. ed. **CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005.** , CRC Press, Boca Raton, 2005.

LOZOVOL, A.Y.; ALAVI, A. Vibrational frequencies of CO on Pt(111) in electric field: A periodic DFT study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 607, n. 1-2, p. 140–146, set. 2007.

MARTINS, M.C.S.C.B. **A arquitetura de novas moléculas**: uma abordagem dinâmica. Coimbra: Calouste Gulbenkian, 2003, 222 p.

MENG-SHENG, L.; QIAN-ER, Z. Dissociation of methane on different transition metals. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 136, n. 2, p. 185-194, dec. 1998.

MOUSSOUNDA, P.S. et al. A DFT investigation of methane molecular adsorption on Pt (100). **Surface Science**, v. 594, n. 1-3, p.231-239, 2005.

NART, F.C.; IWASITA, T. Static Field Effect on the Band Intensity of Adsorbed Sulfate Ions. **Electrochimica Acta**, v. 41, n. 5, p. 631-636, 1996.

NEUROCK, M. Perspectives on the first principles elucidation and the design of active sites. **Journal of Catalysis**, v. 216, n. 1-2, p. 73-88, maio/jun. 2003.

OHWAKI, T.; KAMEGAI, K.; YAMASHITA, K. Electric Field Effects on the Adsorption, Charge Transfer and Vibrational State at Metal Electrodes: A DFT Study on H₂O/Pt(111), H₂O/Pt(100) and (H₂O)₂/Pt(111). **Bulletin Chemical Society of Japan**, v. 74, n. 6, p. 1021-1029, 2001.

PACCHIONI, G.; BAGUS, P.S. Point-charge effects on the vibrational frequency of CO chemisorbed on Cu and Pd clusters: A model for CO with ionic coadsorbates. **Physical Review B**, v. 40, n. 9, p. 6003-6011, set. 1989.

PAJKOSSY, T.; KOLB, D.M. Double layer capacitance of Pt(111) single crystal electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 46, n. 20-21, p. 3063-3071, jul. 2001.

PAPOIAN, G.; NØRSKOV, J.K.; HOFFMAN, R.A. Comparative Theoretical Study of the Hydrogen, Methyl, and Ethyl Chemisorption on the Pt (111) Surface. **Journal of American Chemical Society**, v. 122, n. 17, p. 4129-4144, 2000.

PERSSON, B.N.J.; RYBERG, R. Vibrational interaction between molecules adsorbed on a metal surface: The dipole-dipole interaction. **Physical Review B**, v. 24, n. 12, p. 6954-6970, dec. 1981.

PIASENTIN, R.M. et al. **Eletro-oxidação do etanol sobre eletrocatalisadores PtSn/C e PtSnNi/C preparados utilizando boro-hidreto como agente redutor e ácido cítrico como agente estabilizante.** Disponível em: <<http://sistemas.ipen.br/Publicacao/PTC/99120.pdf>>. Acesso em: 07 jul. 2009.

RUETTE, F. et al. Application of computational methods to catalytic systems. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 228, n. 1-2, p. 211-225, mar. 2005.

SALGADO, J.R.C.; GONZALEZ, E.R. Correlação entre a atividade catalítica e o tamanho de partículas de Pt/C preparados por diferentes métodos. **Eclética Química**, v. 28, n. 2, p. 77-86, 2003.

SALIM, V.M.M. et al. **Fenômenos interfaciais.** Disponível em: <http://www.peq.coppe.ufrj.br/Area_academica/coq733/aula_5.pdf>. Acesso em: 28 jun. 2009.

SANTOS, H.F. O Conceito da Modelagem Molecular. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, n. 4, p. 4-5, maio 2001.

SANTOS, V.P.; TREMILIOSI FILHO, G. Correlação entre a estrutura atômica superficial e o processo de adsorção-dessorção reversível de hidrogênio em eletrodos monocristalinos Pt(111), Pt(100) e Pt(110). **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 856-863, nov./dec. 2001.

SCHAFTENAAR, G. **Molden.exe.** Netherlands: CMBI, 1991. 2.570 Kb. Disponível em <<http://www.cmbi.ru.nl/molden/howtoget.html>>. Acesso em: 11 jan. 2009.

SCHMIDT, M.W. et al. General atomic and molecular electronic structure system. **Journal of Computational Chemistry**. v. 14, n. 11, p. 1347-1363, 1993.

SEBETCI, A.; density functional study of bare and hydrogenated platinum clusters. **Journal of Chemical Physics**, v. 331, n. 1, p. 9-18, dez. 2006.

SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X.; KIEMLE, D.J. **Spectrometric identification of organic compounds.** 7. ed. New York: John Wiley & Sons, 2005, 502 p.

SIMAS, A.M.; ROCHA, G.B. Métodos Semi-Empíricos de Estrutura Eletrônica em Química Quântica. In: **Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular.** MORGON, N.H.; COUTINHO, K. (Eds). São Paulo: Livraria da Física, 2007. p. 29-71.

SINFELT, J.H. Role of surface science in catalysis. **Surface Science**, v. 500, n. 1-3, p. 923-946, mar. 2002.

SOMORJAI, G.A. Química de Superfícies. In: HALL, N. e colaboradores. **Neoquímica: A química moderna e suas aplicações**. Porto Alegre: Bookman, 2004, p. 121-143.

SOUZA, J.R.; COIMBRA, D. Análise da convergência na teoria da perturbação estacionária. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 26, n. 2, p. 129-137, 2004.

STEWART, J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements. **Journal of Molecular Modeling**, v. 13, n. 12, p. 1173-1213, dez. 2007.

_____. **Accuracy of Prediction of Vibrational Frequencies**. Disponível em: <<http://openmopac.net/Vibrational%20frequencies%20table.html>>. Acesso em: 25 dez. 2008.

_____. **Average Errors in ΔH_f (kcal.mol⁻¹) and Bond-Lengths (Å)**. Disponível em: <<http://openmopac.net/manual/index.html>>. Acesso em: 3 jan. 2009a.

_____. **Features of MOPAC2009**. Disponível em: <<http://openmopac.net/manual/index.html>> Acesso em: 22 maio 2010.

_____. **MOPAC2009.exe**. Colorado Springs: Stewart Computational Chemistry, 2009. 3.284 Kb. Disponível em <<http://openmopac.net/downloads.html>>. Acesso em: 11 jan. 2009b.

SUZUKI, C.; NAKAGIRI, T. Investigation of SO₃ adsorption and dissociation on Pt electrode. **Solid State Ionics**, v. 179, n. 21-26, p. 855-861, set. 2008.

TAYLOR, C.D.; NEUROCK, M. Theoretical insights into the structure and reactivity of the aqueous/metal interface. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 9, n. 1-2, p. 49-65, fev./abr. 2005.

TRENARY, M. Reflection Absorption Infrared Spectroscopy and the Structure of molecular Adsorbates on Metal Surfaces. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 51, p. 381-403, out. 2000.

VALCÁRCEL, A. et al. Theoretical study of propene adsorbed on sulphated Pt(111). **Chemical Physics Letters**, v. 399, n. 4-6, p. 295-299, dec. 2004.

VAN SANTEN, R.A.; NEUROCK, M. Concepts in theoretical heterogeneous catalytic reactivity. *Catalysis Review - Science Engineering*, v. 37, n. 4, p. 557-698, 1995.

WANG, J.G.; HAMMER, B. Theoretical study of H₂O dissociation and CO oxidation on Pt₂Mo(111). *Journal of Catalysis*, v. 243, n. 1, p. 192-198, out. 2006.

WASILESKI, S.A.; WEAVER, M.J.; KOPER, M.T.M. Field-Dependent Chemisorption of Carbon Monoxide on Platinum-Group (111) Surfaces: Relationships between Binding Energetics, Geometries, and Vibrational Properties as Assessed by Density Functional Theory. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 105, n. 17, p. 3518-3530, 2001a.

WASILESKI, A.; WEAVER, M.J.; KOPER, M.T.M. Potential-dependent chemisorption of carbon monoxide on platinum electrodes: new insight from quantum-chemical calculations combined with vibrational spectroscopy. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 500, n. 1-2, p. 344-355, mar. 2001b.

WATANABE, T. et al. Possible reaction pathway in methanol dehydrogenation on Pt and Ag surfaces/clusters starting from O-H scission: Dipped adcluster model study. *Surface Science*, v. 603, n. 4, p. 641-646, fev. 2009.

WEAVER, M.J. Electrostatic-field effects on adsorbate bonding and structure at metal surfaces: parallels between electrochemical and vacuum systems. *Applied Surface Science*, v. 67, n. 1-4, p. 147-159, abr. 1993.

WHITTEN, J.L.; YANG, H. Theory of chemisorption and reaction on metal surfaces. *Surface Science Reports*, v. 24, n. 3-4, p. 55-124, 1996.

XI, L.; SCHNEIDER, W.F.; TROUT, B.L. Chemistry of Sulfur Oxides on Transition Metals. II. Thermodynamics of Sulfur Oxides on Platinum(111). *Journal of Physical Chemistry*, v. 108, n. 1, p. 250-264, 2004.

ZAERA, F. An Organometallic Guide to the Chemistry of Hydrocarbon Moieties on Transition Metal Surface. *Chemical Review*, v. 95, n. 8, p. 2651-2693, 1995.

ZAERA, F. The surface chemistry of catalysis: new challenges ahead. *Surface Science*, v. 500, n. 1-3, p. 947-965, mar. 2002.