



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO (UFPE)  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA (CCEN)  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS**

**ANA ALICE MANO SAMPAIO**

**ESTADOS MOLECULARES DA ADSORÇÃO DE HIDROGÊNIO EM  
Pd, Ni E Pt**

Recife

2016

ANA ALICE MANO SAMPAIO

**ESTADOS MOLECULARES DA ADSORÇÃO DE HIDROGÊNIO EM  
Pd, Ni E Pt**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciência de Materiais.

**Orientador:** Profº Dr Antonio Carlos Pavão

Recife

2016

Catalogação na fonte  
Bibliotecário Jefferson Luiz Alves Nazareno CRB 4-1758

S192e Sampaio, Ana Alice Mano.  
Estados moleculares da adsorção de hidrogênio em Pd, Ni e Pt / Ana  
Alice Mano Sampaio. – 2016.  
85f.: fig.; tab.

Orientador: Antonio Carlos Pavão.  
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN.  
Ciência de materiais. Recife, 2016.  
Inclui referências.

1. Ciência de materiais. 2. Adsorção. 3. Teoria RVB. I. Pavão,  
Antonio Carlos. (Orientador). II. Título.

620.11 CDD (22. ed.)

UFPE-FQ 2017-16

ANA ALICE MANO SAMPAIO

**ESTADOS MOLECULARES DA ADSORÇÃO DE HIDROGÊNIO EM Pd, Ni E Pt**

Dissertação apresentada ao Programa de  
Pós - Graduação em Ciência de Materiais  
da Universidade Federal de Pernambuco,  
como requisito parcial para a obtenção do  
título de Mestra em Ciência de Materiais.

Aprovada em: 19/12/2016.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Profº. Dr. Antonio Carlos Pavão (Orientador)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Profº. Dr. Joacy Vicente Ferreira (Examinador Externo)  
Instituto Federal de Alagoas

---

Profº. Dr. João Bosco Paraiso da Silva (Examinador Interno)  
Universidade Federal de Pernambuco

Ao meu esposo, Douglas Lopes Bernardo, pelo apoio, compreensão e motivação que tanto contribuíram para a finalização deste trabalho.

A minha mãe, Maria Hilda Mano, que tanto me ajudou e me incentivou.

Ao exemplo de perseverança na minha vida, minha amiga Alessandra Lyra Valença, que passou por tanto sofrimento neste ano e se manteve firme.

A minha família, que tanto me apoiou.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus pela vida;

Ao meu esposo que sempre me incentivou, apoiou e ajudou, sobretudo nos momentos difíceis;

A minha mãe pelos ensinamentos e por toda sua dedicação e paciência;

A minha família pelo apoio e momentos de descontração;

Ao Professor Pavão pelos ensinamentos, orientação e motivação;

Ao grupo de pesquisa pela ajuda e aprendizado no desenvolvimento do trabalho;

Ao Professor Cristiano Bastos que tanto contribuiu para o meu aprendizado nesta pesquisa;

A minha amiga Alessandra Valença pelos momentos de estudo no decorrer do mestrado;

E a todos que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

## **RESUMO**

A simulação da adsorção de H<sub>2</sub> nos metais Pd, Ni e Pt foi realizada através de cálculos baseados na Teoria do Funcional da Densidade utilizando o funcional B3LYP e a função de base LanL2DZ para os metais e cc-pvDZ para o hidrogênio. Os cálculos foram realizados por meio de modelos de cluster com diferentes tamanhos (1, 2, 5 e 14 átomos). Os dados obtidos foram interpretados à luz da Teoria da Ressonância Não-Sincronizada da Ligação Covalente (RVB) de Linus Pauling. Os resultados corroboram a existência de um estado inclinado pré-dissociativo da molécula H<sub>2</sub> no processo de adsorção nos metais investigados. O mecanismo de adsorção mostra que a molécula se aproxima perpendicularmente da superfície e depois evolui para um estado inclinado de menor energia, conforme sugere o mecanismo RVB de adsorção de H<sub>2</sub> em superfície metálica. Nossos resultados acrescentam mais evidências do grande potencial da Teoria RVB em explicar fenômenos envolvendo transferência de elétrons.

**Palavras-chave:** Adsorção de hidrogênio. Teoria RVB. Paládio. Níquel. Platina

## ABSTRACT

The simulation of H<sub>2</sub> adsorption on the Pd, Ni and Pt metals was performed with the DFT (Density Functional Theory) calculations using the B3LYP functional with the LanL2DZ base set for metals and cc-pvDZ for hydrogen. The calculations were performed using cluster models with different sizes (1, 2, 5 and 14 atoms). The interpretation of the data obtained was performed based on the Linus Pauling's Non-Synchronized Resonance Valence Bond Theory (RVB). The results corroborate the existence of a pre-dissociated inclined H<sub>2</sub> state in the adsorption process in the metals investigated. The adsorption mechanism shows that the molecule approaches perpendicularly from the surface and then evolves to a lower energy inclined state, as suggested by the adsorption RVB mechanism on the metallic surface. Our results increase further evidence of the great potential of RVB Theory in explaining phenomena involving electron transfer.

**Keyword:** Hydrogen Adsorption. RVB theory. Palladium. Nickel. Platinum

## LISTAS DE FIGURAS

Figura 1. Adsorção de H <sub>2</sub> paralela à superfície metálica .....	18
Figura 2. Adsorção de H <sub>2</sub> em superfície metálica com posterior formação das fases α e β ....	21
Figura 3. Rede cristalina e sua célula unitária .....	23
Figura 4. Células unitárias (a) cúbica simples, (b) CCC e (c) CFC .....	24
Figura 5. Planos cristalinos (a) (111), (b) (100) e (c) (110) presentes na célula CFC .....	24
Figura 6. Sítios de adsorção dos planos (a) (111), (b) (100) e (c) (110) presentes na célula CFC .....	25
Figura 7. Sítios (a) octaédrico e (b) tetraédrico presentes na célula CFC. ....	26
Figura 8. Clusters com (a) um, (b) dois, (c) cinco, (d) quatorze átomos de paládio. ....	28
Figura 9. Ângulos α, φ e θ envolvidos na inclinação da molécula de H <sub>2</sub> . ....	36
Figura 10. Estado (a) perpendicular, (b) inclinado e (c) dissociado do sistema PdH <sub>2</sub> . ....	38
Figura 11. Gráfico da energia versus inclinação de H <sub>2</sub> em relação à superfície Pd. ....	39
Figura 12. Estado (a) perpendicular, (b) inclinado e (c) dissociado do sistema Pd <sub>2</sub> H <sub>2</sub> . ....	40
Figura 13. Gráfico da energia versus inclinação de H <sub>2</sub> em relação à superfície Pd <sub>2</sub> .....	42
Figura 14. Estado (a) perpendicular, (b) inclinado e (c) dissociado do sistema Pd <sub>5</sub> H <sub>2</sub> .....	43
Figura 15. Gráfico da energia versus inclinação de H <sub>2</sub> em relação à superfície Pd <sub>5</sub> .....	44
Figura 16. Estados (a) perpendicular, (b) inclinado e (c) dissociado do sistema Pd <sub>14</sub> H <sub>2</sub> . ....	45
Figura 17. Gráfico da energia versus a inclinação de H <sub>2</sub> em relação à superfície Pd <sub>14</sub> .....	47
Figura 18. Sistema Pd <sub>14</sub> H <sub>2</sub> com átomos H nos sítios tetraédrico e octaédrico. ....	48
Figura 19. Espectros experimentais de hidrogênio adsorvido em paládio com as técnicas (a) IINS (10 <sup>-2</sup> Torr de H <sub>2</sub> ) <sup>31</sup> (b) IINS <sup>32,75</sup> (c) HREEL <sup>34</sup> e (d) IETS <sup>76</sup> .....	50
Figura 20. Estado (a) perpendicular, (b) inclinado e (c) dissociado do sistema NiH <sub>2</sub> .....	54
Figura 21. Gráfico da energia versus a inclinação de H <sub>2</sub> em relação à superfície de Ni.....	54
Figura 22. Estado (a) perpendicular, (b) inclinado e (c) dissociado do sistema Ni <sub>2</sub> H <sub>2</sub> . ....	56
Figura 23. Gráfico da energia versus a inclinação de H <sub>2</sub> em relação à superfície Ni <sub>2</sub> . ....	57
Figura 24. Estado (a) perpendicular, (b) inclinado e (c) dissociado do sistema PtH <sub>2</sub> . ....	59
Figura 25. Gráfico da energia versus a inclinação de H <sub>2</sub> em relação à superfície Pt. ....	60
Figura 26. Estado (a) perpendicular, (b) inclinado e (c) dissociado do sistema Pt <sub>2</sub> H <sub>2</sub> .....	62
Figura 27. Gráfico da energia versus a inclinação de H <sub>2</sub> em relação à superfície de Pt <sub>2</sub> . ....	62
Figura 28. Ressonância não sincronizada de um sistema metálico. ....	65
Figura 29. Mecanismo RVB de adsorção de H <sub>2</sub> em Pd .....	66

Figura 30. Distribuição do orbitais HOMO dos sistemas (a) Pd, (b) Pd<sub>2</sub>, (c) Pd<sub>5</sub>, (d) Pd<sub>14</sub> e LUMO da molécula H<sub>2</sub>.....66

## LISTAS DE TABELAS

Tabela 1. ECP's LanL1 e LanL2 para os metais Ni, Pd e Pt.....	34
Tabela 2. Parâmetros dos estados perpendicular e inclinado do sistema PdH <sub>2</sub> .....	39
Tabela 3. Energia de adsorção dos estados perpendicular e inclinado do sistema PdH <sub>2</sub> .....	408
Tabela 4. Parâmetros dos estados perpendicular e inclinado do sistema Pd <sub>2</sub> H <sub>2</sub> .....	41
Tabela 5. Energia de adsorção dos estados perpendicular e inclinado do sistema Pd <sub>2</sub> H <sub>2</sub> .....	42
Tabela 6. Parâmetros dos estados perpendicular e inclinado do sistema Pd <sub>5</sub> H <sub>2</sub> .....	43
Tabela 7. Energia de adsorção dos estados perpendicular e inclinado do sistema Pd <sub>5</sub> H <sub>2</sub> .....	44
Tabela 8. Parâmetros dos estados perpendicular e inclinado do sistema Pd <sub>14</sub> H <sub>2</sub> .....	46
Tabela 9. Energias dos estados perpendicular e inclinado do sistema Pd <sub>14</sub> H <sub>2</sub> .....	47
Tabela 10. Frequências vibracionais dos estados de absorção e adsorção .....	50
Tabela 11. Parâmetros dos estados perpendicular e inclinado do sistema NiH <sub>2</sub> .....	55
Tabela 12. Energia de adsorção dos estados perpendicular e inclinado do sistema NiH <sub>2</sub> .....	55
Tabela 13. Parâmetros dos estados perpendicular e inclinado do sistema Ni <sub>2</sub> H <sub>2</sub> .....	57
Tabela 14. Energia de adsorção dos estados perpendicular e inclinado do sistema Ni <sub>2</sub> H <sub>2</sub> .....	58
Tabela 15. Parâmetros dos estados perpendicular e inclinado do sistema PtH <sub>2</sub> .....	60
Tabela 16. Energia de adsorção dos estados perpendicular e inclinado do sistema PtH <sub>2</sub> .....	61
Tabela 17. Parâmetros dos estados perpendicular e inclinado do sistema Pt <sub>2</sub> H <sub>2</sub> .....	63
Tabela 18. Energia de adsorção dos estados perpendicular e inclinado do sistema Pt <sub>2</sub> H <sub>2</sub> .....	63
Tabela 19. Cargas NBO dos átomos no sistema PdH <sub>2</sub> .....	67
Tabela 20. Cargas NBO dos átomos no sistema Pd <sub>2</sub> H <sub>2</sub> .....	67
Tabela 21. Cargas NBO dos átomos no sistema Pd <sub>5</sub> H <sub>2</sub> .....	68
Tabela 22. Cargas NBO dos átomos no sistema Pd <sub>14</sub> H <sub>2</sub> .....	69
Tabela 23. Cargas NBO dos átomos no sistema NiH <sub>2</sub> . .....	70
Tabela 24. Cargas NBO dos átomos no sistema Ni <sub>2</sub> H <sub>2</sub> .....	71
Tabela 25. Cargas NBO dos átomos no sistema PtH <sub>2</sub> .....	71
Tabela 26. Cargas NBO dos átomos no sistema Pt <sub>2</sub> H <sub>2</sub> .....	72

## LISTAS DE SIGLAS E ABREVIATURAS

DFT	Teoria do Funcional da Densidade.
B3LYP	Três parâmetros de Becke com o funcional de correlação de Lee, Yang e Parr.
ECP	Effective Core Potential.
LanL1DZ	ECP LanL1 com base estendida dupla zeta.
LanL2DZ	ECP LanL2 com base estendida dupla zeta.
cc-pvDZ	Base de valência polarizada de correlação consistente de qualidade Dupla Zeta.
RVB	Teoria de Ressonância não sincronizada da ligação covalente.
CFC	Cúbica de Face Centrada.
CCC	Cúbica de Corpo Centrado.
API	Aproximação de Partículas Independentes.
HF	Hartree-Fock.
OM	Orbitais Moleculares.
LCAO	Combinação Linear de Orbitais Atómicas.
SCF	Campo Autoconsistente.
KS	Korn Sham.
LDA	Aproximação da densidade local.
LSDA	Aproximação da densidade de spin local.
CGA	Aproximação do Gradiente Generalizado.
STO-3G	Base mínima com 3 funções gaussianas primitivas.
DZ	Double Zeta.
TZ	Triple Zeta.
QZ	Quadruple Zeta.
GTF	Gaussian Type Functions.
cc-pVTZ	Base de valência polarizada de correlação consistente de qualidade Tripla Zeta.
cc-pVQZ	Base de valência polarizada de correlação consistente de qualidade Quadrupla Zeta.
cc-pV5Z	Base de Valência polarizada de correlação consistente de qualidade

	Quíntupla Zeta.
NBO	Orbitais de Ligações Naturais.
AO	Orbitais Atômicos.
NAO	Orbitais Naturais.
$E_{ads}$	Energia de adsorção.
IINS	Espectroscopia de espalhamento de nêutrons inelástica.
EELS	Espectroscopia de perda de energia de elétrons
HREELS	Espectroscopia de perda de energia de elétrons de alta resolução.
IETS	Espectroscopia de tunelamento de elétrons inelástica.
LanL2DZ(f)	ECP LanL2 com base estendida dupla zeta e funções de polarização do tipo $f$ .
LanL2TZ(f)	ECP LanL2 com base estendida tripla zeta e funções de polarização do tipo $f$ .
LUMO	Orbital Molecular Desocupado de Menor Energia.
HOMO	Orbital Molecular Ocupado de Maior Energia.
CASSCF	Espaço Ativo Completo do Campo Autoconsistente.
MCG	Método da Coordenada Geradora.
PW91	Funcional de Perdew y Wang 91.

## Sumário

1.	INTRODUÇÃO .....	15
1.1	Adsorção .....	15
1.1.1	Adsorção em superfície sólida .....	17
1.2	Absorção de H <sub>2</sub> em paládio.....	20
2.	OBJETIVO.....	21
2.1	Geral.....	21
2.2	Específicos .....	22
3.	METODOLOGIA.....	23
3.1	Estrutura cristalina .....	23
3.1.1	Sítios de adsorção e absorção .....	24
3.2	Modelos de Cluster .....	26
3.3	Métodos computacionais .....	28
3.3.1	Equação de Schrödinger .....	28
3.3.2	Método de Hartree-Fock.....	29
3.3.3	Teoria do Funcional da Densidade (DFT) .....	30
3.3.4	Conjunto de bases .....	33
3.3.5	Cargas atômicas.....	35
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	36
4.1	Paládio.....	37
4.1.1	PdH <sub>2</sub> .....	37
4.1.2	Pd <sub>2</sub> H <sub>2</sub> .....	40
4.1.3	Pd <sub>5</sub> H <sub>2</sub> .....	43
4.1.4	Pd <sub>14</sub> H <sub>2</sub> .....	45
4.1.5	Análise das frequências .....	49
4.2	Níquel.....	53
4.2.1	NiH <sub>2</sub> .....	53
4.2.2	Ni <sub>2</sub> H <sub>2</sub> .....	56
4.3	Platina .....	58
4.3.1	PtH <sub>2</sub> .....	59
4.3.2	Pt <sub>2</sub> H <sub>2</sub> .....	61
5.	MODELO RVB DE ADSORÇÃO EM METAIS .....	65
5.1	Paládio.....	67
5.2	Níquel.....	70

5.3	Platina .....	71
5.	CONCLUSÕES.....	74
6.	PERSPECTIVAS .....	75
	REFERÊNCIAS .....	76

## 1. INTRODUÇÃO

Os processos de adsorção e absorção estão envolvidos em diversos procedimentos nas áreas tecnológica, ambiental e biológica. Por exemplo, pode-se citar a aplicação desses processos em separação de misturas, catálise, armazenamento e transporte de gás. No caso da catálise, os metais de transição vêm sendo utilizados desde os trabalhos de Fritz Haber na síntese da amônia. Esta síntese é um dos processos mais antigos de catálise que utiliza catalisadores à base de ferro e posteriormente níquel e manganês. Tal processo foi descoberto no início do século XX por Fritz Haber e desenvolvido para a produção industrial da amônia por Carl Bosch<sup>1</sup>.

Em relação à catálise Heterogênea envolvendo o gás hidrogênio, pode-se citar o processo de hidrogenação, no qual o hidrogênio é adsorvido em metal paládio, sendo que este processo é empregado em escala industrial. Além disso, a produção de catalisadores para conversores usados em escapes de automóveis e a purificação de gás hidrogênio, também são exemplos em que processos de adsorção e absorção estão envolvidos. Os metais níquel e platina também são bastante utilizados em catálise, sendo ideais para várias aplicações como isomerização de hidrocarbonetos, hidrogenação de olefinas, oxidação de monóxido de carbono, síntese de álcool, produção de conversores catalíticos que reduzem a poluição emitida por automóveis, dentre outras aplicações<sup>2,3</sup>.

Considerando a importância dos metais paládio, níquel e platina nos processos que envolvem adsorção de hidrogênio, o presente trabalho tem como tema a investigação sobre os estados moleculares envolvidos no processo de adsorção de H<sub>2</sub> nesses metais, por meio de cálculos de energia e frequência utilizando a Teoria do Funcional da Densidade com o funcional B3LYP. Sendo assim, será apresentada neste capítulo uma discussão sobre os conceitos envolvidos no processo de adsorção. Além disso, será apresentada uma discussão sobre o mecanismo envolvido no processo de adsorção de H<sub>2</sub> em superfície metálica. Finalmente, também será apresentada uma breve discussão sobre a absorção de H<sub>2</sub> em paládio, que também foi simulada neste trabalho.

### 1.1 Adsorção

A compreensão das interações que ocorrem entre moléculas ou átomos e uma superfície sólida é essencial para poder descrever como funcionam procedimentos catalíticos de relevância industrial e econômica. Um átomo ou molécula ao se aproximar de uma

superfície sólida pode sofrer diferentes processos tais como: (i) ser refletido sem perder energia; (ii) perder energia para a superfície, provocando uma excitação vibracional e eletrônica ou (iii) perder energia suficiente para ficar presa à superfície. Quando a molécula fica presa à superfície, o fenômeno é denominado de adsorção.

A adsorção pode ser definida como a interação de moléculas de um gás ou líquido com uma superfície sólida. A espécie que se liga à superfície é normalmente denominada adsorbato e a superfície sólida é denominada adsorvente<sup>4</sup>. Existem dois tipos de adsorção, a física ou fisissorção e a química ou quimissorção. No caso de adsorção física, a ligação do adsorbato à superfície do adsorvente envolve uma interação relativamente fraca que pode ser atribuída às forças de Van der Waals. Diferentemente, a quimissorção envolve uma interação forte que ocorre por meio da formação de uma ligação química entre as moléculas do adsorbato e a superfície do adsorvente, que pode resultar em uma reação química<sup>5</sup>.

Os aspectos termodinâmicos do processo de adsorção indicam que ocorre uma diminuição da energia livre de Gibbs da superfície durante a adsorção, caracterizando-a como um processo espontâneo. É importante destacar que neste processo ocorre uma diminuição do grau de liberdade do sistema, pois as moléculas do adsorbato estão presas à superfície, portanto só podem se deslocar sobre a superfície do adsorvente, o que diminui a entropia. Contudo, em geral o processo é exotérmico contribuindo assim para a sua espontaneidade<sup>6</sup>.

Um parâmetro importante que está relacionado aos fatores energéticos é a energia de adsorção ( $E_{ads}$ ), que é definida como a energia liberada durante a formação da ligação do adsorbato com a superfície metálica, ou seja, a adsorção é um processo exotérmico. Além disso, a  $E_{ads}$  representa a energia de ligação entre a molécula adsorvida e a superfície<sup>7</sup>, indicando tanto a estabilidade do sistema  $M_xH_2$ , quanto a força da ligação entre adsorbato e superfície metálica<sup>8</sup>, isto é, à medida que a energia de adsorção aumenta, o sistema  $M_xH_2$  será mais estável e a interação entre superfície e adsorbato será mais forte. A equação 1 representa o processo de adsorção de  $H_2$  em metal.



A energia de adsorção ( $E_{ads}$ ) por mol de molécula  $H_2$  pode ser definida de acordo com a equação<sup>8-10</sup> 2, e foi utilizada neste trabalho para calcular as energias de adsorção dos sistemas simulados.

$$E_{ads} = -[E(M_xH_2) - E(M_x) - E(H_2)] \quad (2)$$

Nas equações 1 e 2, o termo  $x$  corresponde ao número de átomos no cluster metálico, o  $E(M_xH_2)$  corresponde à energia calculada de hidrogênio adsorvido na superfície metálica, o  $E(M_x)$  corresponde à energia do cluster sem a molécula de  $H_2$  e o  $E(H_2)$  corresponde à energia da molécula  $H_2$  isolada na fase gasosa. Os valores das energias determinados a partir da equação 2 foram convertidos em kcal/mol, que é geralmente a unidade utilizada pelos trabalhos experimentais.

### 1.1.1 Adsorção em superfície sólida

A adsorção de moléculas em superfícies de sólidos tem sido extensivamente estudada tanto experimentalmente, quanto teoricamente<sup>11</sup>. Inclusive foram estudos nesta área que levaram o alemão Gerhard Ertl a receber o Prêmio Nobel de Química de 2007. Ele ficou conhecido por desenvolver pesquisas sobre o mecanismo molecular dos processos catalíticos da síntese de amoníaco em contato com ferro e de oxidação do monóxido de carbono em contato com paládio.

O hidrogênio molecular é uma das principais espécies químicas estudadas neste contexto, devido à facilidade com que ele é adsorvido na superfície metálica. Além disso, estudos vêm mostrando que a interação de hidrogênio com a superfície metálica é muito forte, principalmente, quando comparada com a interação entre  $H_2$  e outros materiais não metálicos, como, a interação com carbono, que também vem sendo amplamente estudada pela sua capacidade de adsorção<sup>12</sup>. Outro ponto que estimula a pesquisa sobre adsorção de  $H_2$  em superfícies sólidas é que o primeiro passo na reação de hidrogenação catalítica em que ocorre a dissociação molecular é a adsorção de  $H_2$  na superfície<sup>13</sup>, por isso o mecanismo envolvido nessa reação é muito importante para a compreensão desse processo.

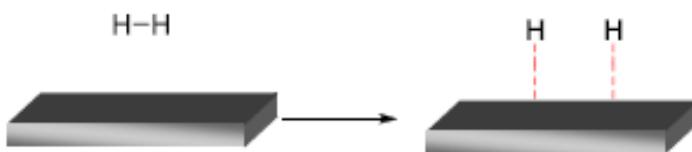
A literatura aponta dois mecanismos de reação que são usados para descrever a dissociação de  $H_2$  em superfície metálica<sup>13,14</sup>. Um mecanismo que ocorre através da adsorção dissociativa direta e o outro mecanismo que ocorre por meio de um estado molecular adsorvido, que antecede a dissociação, sendo denominado de estado precursor<sup>13-15</sup> ou de estado pré-disssociativo.

Os estados precursores que estão envolvidos no processo da dissociação molecular do  $H_2$  surgem devido à interação de repulsão que existe entre a configuração eletrônica de camada fechada da molécula e a superfície metálica, mas também da interação de atração que existe entre a superfície e a molécula. Sendo assim, como existe uma interação tanto de

atração, quanto de repulsão deve existir uma estrutura ideal de mais baixa energia em que a configuração do estado precursor leva a um equilíbrio entre as duas interações<sup>14</sup>.

Neste sentido, Ledentu, Dong e Sautet<sup>13</sup> mencionam um estado precursor na adsorção de H<sub>2</sub> em platina e em níquel. Eles sugerem que a dissociação de H<sub>2</sub> em superfície de Pt seja interpretada em termos de um estado precursor de longa duração, que, em seguida, se dissocia recebendo energia dos fônons da superfície. Em um estudo de interação entre hidrogênio molecular e níquel metálico, a frequência de vibração H-H no estado precursor foi consideravelmente mais baixa do que na molécula livre. Esta mudança de frequência é um forte indício de que o estado precursor seja um estado adsorvido quimicamente, ou seja, a ligação H-H é enfraquecida, o que resulta numa diminuição da sua frequência<sup>13</sup>.

Ainda em relação ao mecanismo de adsorção, alguns autores acreditam que, inicialmente, a molécula de H<sub>2</sub> se aproxima da superfície metálica numa orientação paralela (Fig. 1) e posteriormente ocorre a formação da ligação entre molécula e superfície, caracterizando uma adsorção química com posterior dissociação molecular. Em seguida, ocorre a última etapa do processo que é a absorção, em que os átomos de H ocupam os sítios subsuperficiais da superfície metálica<sup>16,17</sup>.



**Figura 1.** Adsorção de H<sub>2</sub> paralela à superfície metálica (figura adaptada da Ref. 18).

A ideia de uma etapa inicial envolvendo a aproximação paralela do H<sub>2</sub> em relação à superfície metálica (Fig. 1) é largamente difundida na literatura<sup>16-19</sup>. Contudo, Ferreira e Pavão<sup>20</sup> por meio de cálculos de química quântica propuseram um mecanismo alternativo para adsorção de H<sub>2</sub> em Pd, utilizando a Teoria de Ressonância não sincronizada da ligação covalente (RVB) de Linus Pauling<sup>21</sup>. Eles sugeriram que no processo de adsorção existe um estado pré-dissociativo, em que a molécula H<sub>2</sub> está numa configuração inclinada em relação à superfície de paládio.

Os estados pré-dissociativos com configuração inclinada também foram previstos em estudos teóricos de quimissorção envolvendo a interação entre as moléculas N<sub>2</sub>, CO, NO e O<sub>2</sub> e as superfícies de metais de transição<sup>22-24</sup>. Entretanto, ainda são necessárias informações que corroborem a existência do estado inclinado na adsorção de H<sub>2</sub> em superfície metálica, como

no metal paládio, bem como, a elucidação sobre os estados moleculares, envolvidos nos processos de adsorção de H<sub>2</sub> em outros metais, como níquel e platina.

Outro campo de pesquisa que é relevante para diversas investigações científicas é o estudo de frequências vibracionais dos estados moleculares adsorvidos em superfície metálica, pois elas são necessárias para compreensão de várias propriedades dos sistemas estudados e uma ferramenta muito útil para investigar estruturas moleculares<sup>25</sup>. A interpretação básica é que as vibrações dos átomos ocorrem como em um sistema massa-mola, ou seja, os átomos oscilam em torno de suas posições centrais, gerando uma frequência natural de oscilação. Esta frequência depende de algumas propriedades como massas atômicas, distâncias interatômicas, geometria molecular e força da ligação entre os átomos<sup>26</sup>.

O estudo das frequências vibracionais dos sistemas hidrogênio-superfície metálica tem sido realizado por diversas técnicas experimentais, dentre elas destacam-se o espalhamento inelástico incoerente de nêutrons ou IINS (do inglês, *Incoherent Inelastic Neutron Scattering*), a espectroscopia de perda de energia eletrônica ou EELS (do inglês, *Electron Energy Loss Spectroscopy*) ou ainda HREELS quando a técnica EELS é de alta resolução e a espectroscopia eletrônica de tunelamento inelástica ou IETS (do inglês, *Inelastic electron tunneling spectroscopy*). Estas técnicas são extensivamente utilizadas para estudar as propriedades físicas e químicas de superfícies sólidas.

Muitos trabalhos experimentais e teóricos têm sido realizados a fim de conhecer as características da interação entre o hidrogênio e os sistemas metálicos, bem como melhorar a compreensão de processos catalíticos<sup>27</sup>. Simulações computacionais para obtenção das propriedades envolvidas no processo de interação entre hidrogênio e superfícies de metais de transição são realizadas com diferentes metodologias que vão desde métodos de química quântica aos de dinâmica molecular<sup>15</sup>.

Os trabalhos experimentais e teóricos sobre a interação de hidrogênio com paládio têm abordado os fenômenos de adsorção, dissociação, difusão, absorção e dessorção<sup>15,28-30</sup>. Estes fenômenos têm sido tratados tanto em conjunto, quanto individualmente. Uma propriedade muito estudada do paládio é sua capacidade de absorver hidrogênio em grandes quantidades. Este fenômeno foi responsável pelo que se pode considerar como a última grande controvérsia científica mundial, gerada pela possibilidade de ocorrência da denominada “fusão nuclear a frio”, decorrente da publicação em 1989 do trabalho de Fleischmann e Pons<sup>27</sup>.

Muitos trabalhos experimentais se concentram em investigar as frequências vibracionais a fim de obter informações sobre os sistemas hidrogênio-paládio<sup>13,31-34</sup>, bem como, informações sobre adsorção e dessorção de hidrogênio em paládio<sup>30</sup>. Nos trabalhos

teóricos sobre adsorção em Paládio, percebe-se uma grande tendência em investigar parâmetros como energia de adsorção<sup>15,17</sup> e comprimento de ligação para obter uma compreensão do mecanismo de adsorção e dissociação<sup>17</sup>. Além disso, simulações do sistema Pd-H com diferentes tamanhos de clusters são realizadas a fim de determinar os sítios de adsorção mais estáveis, nos diferentes planos cristalográficos. Outro parâmetro investigado é a frequência vibracional que pode ser modelada por meio de cálculos como dinâmica molecular ou métodos de química quântica e depois comparada com dados experimentais disponíveis na literatura<sup>35</sup>.

Diferentes tipos de cálculos têm sido utilizados na simulação da adsorção de hidrogênio em níquel, tais como, cálculos DFT, Hartree-fock, semiempírico, dentre outros<sup>36-40</sup>. Uma série de superfícies de níquel tem sido empregada nesses estudos, como Ni(100), Ni(110), Ni(111), Ni(210), Ni(531), onde geralmente são calculados e analisados os parâmetros frequência, energia de ligação e comprimento de ligação<sup>37,39,41</sup>, assim como no caso da adsorção de hidrogênio em paládio. Alguns pesquisadores além dos parâmetros mencionados investigam ainda o magnetismo, os potenciais de ionização e as populações dos orbitais<sup>37</sup>. A difusão e a dessorção também são processos bastante estudados, em que são investigados os tipos de sítios superficiais e subsuperficiais mais estáveis.

Nos estudos teóricos de adsorção de H<sub>2</sub> em platina são realizadas simulações que podem ajudar na melhor compreensão do processo catalítico que ocorre na superfície de platina<sup>42</sup>. Assim como nos estudos de paládio e níquel, no caso da platina também são analisadas frequências vibracionais, energia de ligação, comprimento de ligação, dentre outros parâmetros<sup>43</sup>.

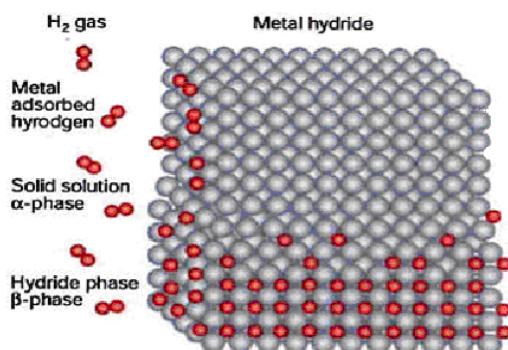
Além do hidrogênio, a adsorção de outras moléculas em superfície de metais de transição tem sido simulada, fornecendo informações importantes sobre as propriedades de tais sistemas. Por exemplo, a adsorção de O<sub>2</sub> em Pd (110)<sup>44</sup>, de CO e NO em Pt (100)<sup>45</sup>, de CH<sub>4</sub> em Ni(100) e Ni(111)<sup>46</sup>, de CH<sub>3</sub>OH em Pd (100)<sup>47</sup> de CO em Co, Ni, Cu, Ru, Rh e Pd<sup>48</sup>, dentre outras.

## 1.2 Absorção de H<sub>2</sub> em paládio

A adsorção não deve ser confundida com absorção, pois a primeira, como já mencionado, é a interação de moléculas de um gás ou líquido com uma superfície sólida. Enquanto, a absorção é a introdução de moléculas, átomos ou íons no interior de um sólido ou líquido<sup>49</sup>. Além disso, a absorção ocorre de forma indireta, pois primeiro ocorre a adsorção na

superfície do metal e, posteriormente, ocorre a absorção nas camadas internas da estrutura<sup>28</sup>. Em alguns casos, antes da absorção, pode ocorrer a dissociação molecular.

Após a adsorção na superfície metálica, o hidrogênio pode entrar em uma camada subsuperficial e se difundir dentro do metal. Geralmente são formadas duas fases que estão associadas à concentração de hidrogênio absorvido, uma fase que corresponde às baixas concentrações (fase  $\alpha$ ), formando uma solução sólida, e outra associada às concentrações maiores (fase  $\beta$ ), denominada de hidreto, sendo que a fração molar hidrogênio/metal (H/M) associada a cada fase dependerá do tipo de metal<sup>50</sup>. A Figura 2 apresenta um esquema do processo de adsorção de H<sub>2</sub> gasoso em superfície metálica com posterior formação da fase  $\alpha$  e  $\beta$ , conforme a concentração aumenta.



**Figura 2.** Adsorção de H<sub>2</sub> em superfície metálica com posterior formação das fases  $\alpha$  e  $\beta$  (figura adaptada Ref. 51).

Em relação ao paládio, quando o hidrogênio é introduzido no interior da estrutura metálica será formada a fase  $\alpha$  em baixas concentrações (H/Pd < 0,1). Esta fase consiste em uma solução sólida, na qual os átomos de hidrogênio ocupam aleatoriamente os sítios da estrutura do paládio. Com o aumento da concentração de hidrogênio (H/Pd > 0,6), ocorre a transição para a fase  $\beta$  acompanhado da expansão do parâmetro de rede. Sendo assim, as fases  $\alpha$  e  $\beta$  diferem apenas na concentração de hidrogênio e no parâmetro de rede<sup>15</sup>.

## 2. OBJETIVO

### 2.1 Geral

Identificar os estados moleculares envolvidos no processo de adsorção de H<sub>2</sub> em Ni, Pd e Pt.

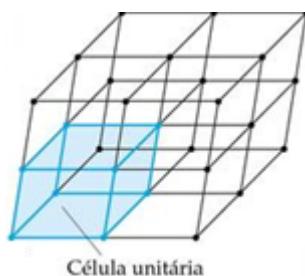
## 2.2 Específicos

- Realizar cálculos do tipo DFT com os sistemas  $Pd_xH_2$  ( $x = 1, 2, 5, 14$ ),  $Ni_xH_2$  ( $x = 1, 2$ ) e  $Pt_xH_2$  ( $x = 1, 2$ );
- Calcular as frequências vibracionais relativas aos estados moleculares envolvidos no processo de adsorção e absorção;
- Interpretar os resultados à luz da Teoria RVB.

### 3. METODOLOGIA

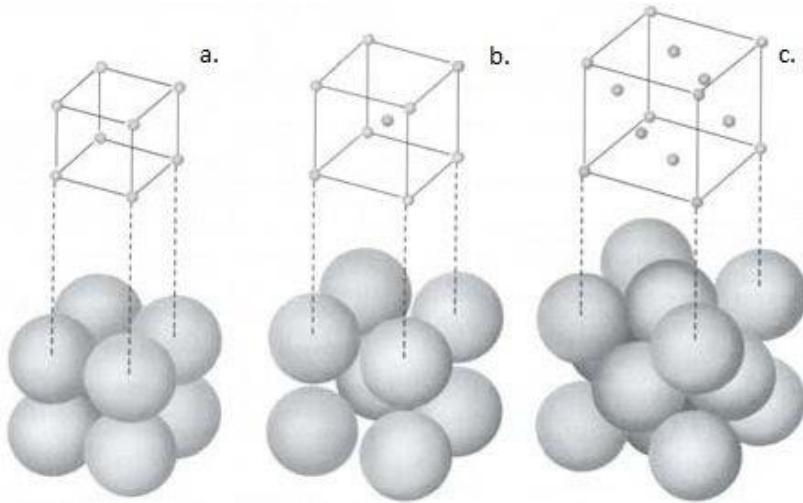
#### 3.1 Estrutura cristalina

Um material cristalino é constituído por átomos que estão posicionados em um arranjo periódico ao longo de grandes distâncias atômicas e cada átomo está ligado aos seus átomos vizinhos mais próximos, formando uma rede cristalina, que é a maneira na qual os átomos estão arranjados no espaço. As estruturas cristalinas são convenientemente representadas por estruturas subdivididas em pequenas unidades que se repetem, chamadas células unitárias. A célula unitária é a unidade básica da estrutura cristalina que é definida pelas posições dos átomos no seu interior. É comum representar estruturas cristalinas com uma única célula unitária, pois ela possui o mais alto nível de simetria geométrica<sup>49</sup>. A Figura 3 ilustra uma rede cristalina, destacando a sua respectiva célula unitária.



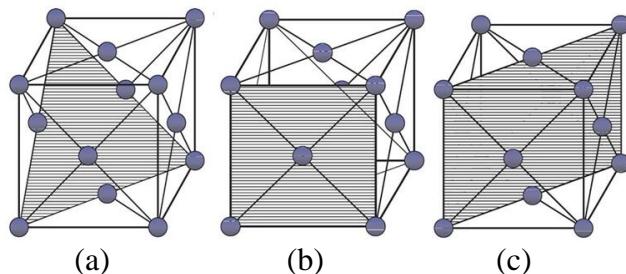
**Figura 3.** Rede cristalina e sua célula unitária (figura adaptada da Ref. 52).

A rede de qualquer composto cristalino pode ser descrita em termos de um dos sete tipos básicos de células unitárias. A mais simples é a célula unitária cúbica, na qual todos os lados têm o mesmo comprimento e todos os ângulos são de 90°. A célula cúbica se divide em três tipos (Fig. 4) de acordo com o arranjo dos átomos na célula: (i) cúbica simples, em que os átomos ocupam exclusivamente os vértices do cubo; (ii) cúbica de corpo centrado (CCC), em que apresenta um átomo no centro do cubo e os outros nos vértices e (iii) cúbica de face centrada (CFC), cujo os átomos da rede ocupam os vértices do cubo e também o centro de cada face<sup>52</sup>, que é o caso da estrutura dos metais paládio, níquel e platina, objeto de estudo deste trabalho.



**Figura 4.** Células unitárias (a) cúbica simples, (b) CCC e (c) CFC (figura extraída da Ref. 52).

Frequentemente, é necessário identificar posições, direções e planos em uma célula unitária. Isso é particularmente importante no caso dos metais e ligas metálicas, pois geralmente apresentam propriedades que variam com a orientação cristalográfica. Para identificar os planos cristalinos, a notação dos índices de Miller (eixos x, y e z) deve ser usada, como na notação Pd(100), em que temos um plano de paládio definido com  $x = 1$  e  $y = z = 0$ , como mostra a Figura 5.

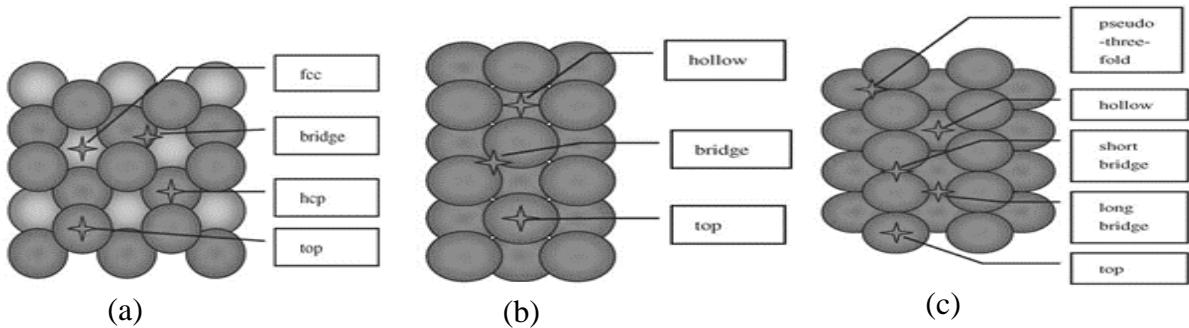


**Figura 5.** Planos cristalinos (a) (111), (b) (100) e (c) (110) presentes na célula CFC (figura extraída da Ref. 28).

### 3.1.1 Sítios de adsorção e absorção

O tipo de sítio e os planos cristalográficos dos metais são muito importantes no processo de adsorção e absorção, pois essas duas características influenciam diretamente nas propriedades dos metais. Cada plano apresentado na Figura 5 apresenta vários sítios de adsorção, ou seja, locais na estrutura onde o hidrogênio pode se ligar durante o processo. A

Figura 6 mostra os sítios de adsorção nos três planos da estrutura metálica CFC, apresentados na Figura 5, que geralmente são usados em estudos computacionais.

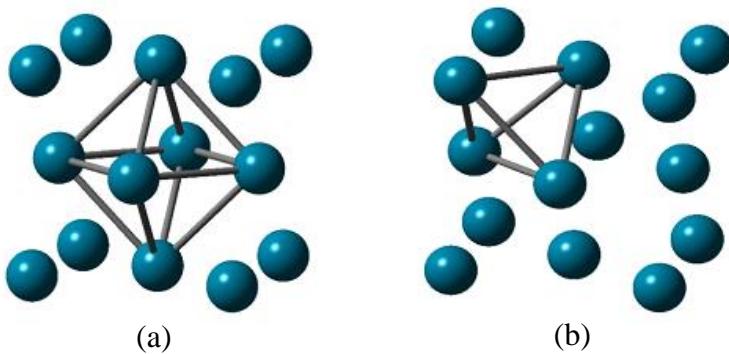


**Figura 6.** Sítios de adsorção dos planos (a) (111), (b) (100) e (c) (110) presentes na célula CFC (figura adaptada da Ref. 28).

Neste trabalho foi considerado a adsorção de hidrogênio em Pd(100) (Fig. 5b), no qual apresenta três possíveis sítios o *hollow*, o *bridge* e o *on top* (Fig. 6b), sendo que foi simulado uma adsorção no sítio *on top* do átomo de Pd. A escolha tanto do plano, quanto do sítio foi devido aos bons resultados obtidos por trabalhos anteriores realizados por nosso grupo de pesquisa, que também simularam a adsorção de hidrogênio no sítio *on top* de clusters de paládio<sup>20</sup>.

Considerando que os metais níquel e platina pertencem ao mesmo grupo da tabela periódica e tem a mesma estrutura cristalina, realizamos a simulação com os sistemas  $\text{Ni}_x\text{H}_2$  e  $\text{Pt}_x\text{H}_2$ , utilizando o mesmo plano e sítio usado por Ferreira e Pavão na simulação do sistema  $\text{Pd}_x\text{H}_2$ . Deste modo, a adsorção da molécula  $\text{H}_2$  em Ni e Pt foi simulada com o plano (100) e sítio *on top*, o que permitiu verificar se o comportamento da adsorção foi semelhante ao de  $\text{H}_2$  em Paládio.

Nas estruturas cristalinas existem espaços vazios (vacâncias) entre os átomos da rede, nos quais outros átomos menores podem se alojar. Estes espaços vazios dentro da estrutura são conhecidos como sítios intersticiais, que de acordo com a sua localização na célula CFC, podem ser definidos em octaédricos e tetraédricos (Fig. 7). Sendo assim, os átomos de hidrogênio absorvidos no metal vão ocupar os sítios intersticiais octaédricos e/ou tetraédricos da rede cristalina.



**Figura 7.** Sítios (a) octaédrico e (b) tetraédrico presentes na célula CFC.

A absorção da molécula de H<sub>2</sub> na estrutura cristalina do paládio foi simulada por meio da inclusão de dois átomos de hidrogênio nos sítios intersticiais da estrutura metálica (Fig. 7). Sendo que, o cálculo foi realizado com um átomo no sítio octaédrico e outro átomo no sítio tetraédrico.

### 3.2 Modelos de Cluster

O modelo de cluster consiste em utilizar uma quantidade finita de átomos para simular uma superfície. Esta estratégia possui inúmeras vantagens como a redução do custo computacional devido à simplificação do problema, a possibilidade de utilizar cálculos de alto nível de teoria e a descrição de propriedades mais localizadas, que é o caso da interação entre uma molécula adsorvida e uma superfície metálica. Além disso, pode-se ainda avaliar a mudança das propriedades do sistema em relação ao tamanho do cluster.

No modelo de cluster para representar um cristal periódico existe também as desvantagens, principalmente em relação ao efeito do tamanho finito do cluster, que gera as valências livres na região truncada, sendo conhecida como região de fronteira. Os átomos que estão na fronteira do cluster não tem a valência satisfeita, ou seja, não realiza as ligações que deveria. Este fenômeno é denominado de ligações flutuantes (do inglês *dangling bond*)<sup>53</sup>.

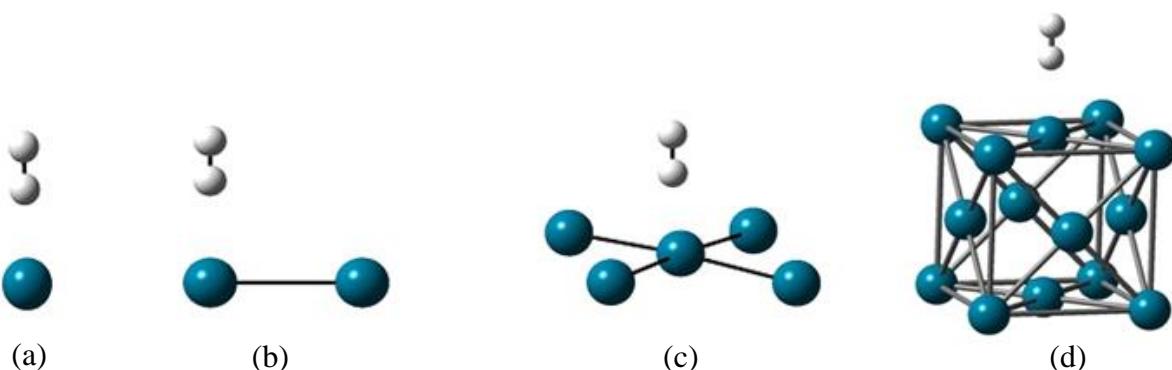
O problema de fronteira pode ser resolvido de maneira simples aplicando a ideia do átomo ligado, em que átomos de hidrogênio são usados para completar (saturar) as ligações que faltam nos átomos de fronteira. Assim, os átomos de hidrogênio preenchem as valências livres na fronteira dos clusters. A desvantagem desta abordagem é que um átomo de hidrogênio substitui um átomo da estrutura cristalina, influenciando no ambiente eletrônico do sistema que pode ocasionar resultados não satisfatórios, pois o átomo de hidrogênio não

representa adequadamente o ambiente eletrônico dos átomos que ele substituiu, resultando em ineficiência do cluster em simular bem a estrutura cristalina<sup>54</sup>.

Nas simulações com modelo de cluster, além da abordagem dos átomos ligados para preencherem as valências livres na fronteira, pode-se também realizar a simulação utilizando clusters nus, ou seja, sem saturar com átomos de hidrogênio<sup>53</sup>. O papel fundamental do cluster é representar com eficiência a estrutura cristalina nas simulações. Deste modo, se um cluster simula bem a estrutura mesmo não estando saturado com hidrogênio, ele pode ser usado para fornecer dados sobre o sistema de interesse. Até por que os clusters possuem propriedades que não são nem características dos átomos isolados, nem do estado sólido, o que se encontra são propriedades intermediárias, as quais tentam se aproximar das propriedades da estrutura real<sup>55</sup>. Quanto mais próximo das propriedades da estrutura real, mais eficiente é o cluster em representar o sistema.

Sendo assim, no presente trabalho foi realizada a simulação da adsorção de H<sub>2</sub> em metais por meio de clusters nus de paládio, níquel e platina, pois esta abordagem já vem sendo utilizada na literatura e vem apresentando bons resultados na modelagem de sistemas que envolvem a adsorção molecular em superfície metálica<sup>20,22,23,27,29</sup>. Além do mais, o processo aqui investigado envolve a interação entre o cluster metálico e a molécula de hidrogênio, logo uma possível saturação com hidrogênio poderia interferir nos resultados.

Os modelos de cluster de paládio utilizados anteriormente por nosso grupo de pesquisa para simular adsorção de H<sub>2</sub> em paládio são apresentados na Figura 8a, 8b e 8c. Estes modelos possuem clusters com um, dois e cinco átomos de paládio, que embora sejam clusters com um número pequeno de átomos, apresentaram resultados satisfatórios na simulação da adsorção de H<sub>2</sub> em Pd por meio do mecanismo RVB<sup>20</sup>. Neste trabalho foram realizadas simulações com clusters formados por um, dois, cinco e quatorze átomos de paládio, apresentados na Figura 8, a fim de obter as frequências vibracionais.



**Figura 8.** Clusters com (a) um, (b) dois, (c) cinco, (d) quatorze átomos de paládio.

O cluster utilizado para simular a superfície metálica com 14 átomos de Pd (Fig. 8 d), possui uma quantidade de átomos maior do que as utilizadas nos trabalhos anteriores, pois os clusters com até cinco átomos são limitados para simular o processo de absorção, que também é objeto de estudo deste trabalho. Além disso, o modelo com 14 átomos permite verificar a influência do número de átomos na eficiência do modelo em simular o processo de adsorção em relação aos clusters menores.

No caso da simulação dos sistemas formados por níquel e platina foi utilizado clusters com um e dois átomos desses metais, iguais aos clusters de Pd apresentados na Fig. 8a e 8b. A ideia foi obter informações preliminares sobre os mecanismos de adsorção de H<sub>2</sub> nestes metais, por isso, inicialmente, foram utilizados clusters com uma quantidade pequena de átomos.

### 3.3 Métodos computacionais

As propriedades dos sistemas atômicos e moleculares podem ser determinadas por meio de vários métodos que utilizam fundamentos da química quântica associados a um conjunto de técnicas computacionais. Os métodos de química quântica têm como finalidade a resolução da equação de Schrödinger, que fornece a energia dos sistemas. A partir dela é possível então obter as propriedades de interesse como estrutura mais estável, distribuição dos orbitais moleculares, energia dos orbitais de fronteira e etc.

Os métodos teóricos computacionais que usam os fundamentos de química quântica são classificados em dois grupos, os métodos semiempírico e *ab initio*. O primeiro utiliza aproximações e dados parametrizados, como valores experimentais e/ou calculados anteriormente, resultando em grande ganho computacional em relação às técnicas *ab initio* que não utiliza aproximações e, por isso precisam de maior demanda computacional.

#### 3.3.1 Equação de Schrödinger

A equação de Schrödinger independe do tempo é utilizada para o cálculo de diversas propriedades de sistemas atômicos e moleculares:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (3)$$

onde  $\Psi$  representa as autofunções do operador hamiltoniano  $\hat{H}$ , sendo  $E$  os seus autovalores. Para essa equação, usa-se a aproximação de Born-Oppenheimer, que consiste em parametrizar o movimento dos núcleos em relação aos elétrons, com a justificativa de que a velocidade dos elétrons é muito maior do que as nucleares. Contudo, mesmo com tal aproximação, a equação de Schrödinger (Eq. 3), em linhas gerais, não possui solução exata para sistemas com mais de dois corpos, que é o interesse da maioria das pesquisas, logo é necessário realizar aproximações com a finalidade de descrever os sistemas atômicos e moleculares.

Em geral, a estratégia é tratar o problema eletrônico em separado, entretanto devido ao termo de repulsão eletrônica que surge no hamiltoniano, a respectiva equação de Schrödinger não possibilita uma solução exata para sistemas multieletrônicos. Porém, existem variadas soluções aproximadas desta equação, sendo os métodos de Hartree-Fock (HF) e pós HF bastante utilizados.

### 3.3.2 Método de Hartree-Fock

O método de Hartree-Fock (HF), proposto por Douglas Rayner Hartree e Vladimir Fock, considera a interação entre os elétrons como de cada elétron como um potencial médio gerado pelos demais. Com isso é possível obter a função de onda eletrônica total como o produto das funções de cada elétron, denominado de produto de Hartree. Essa abordagem é conhecida como aproximação de partículas independentes (API). As funções geradas para cada elétron são denominadas de orbitais moleculares (OM), que vão possuir energias específicas, as chamadas energias orbitais.

Vários métodos sucederam o HF, como a inclusão do spin eletrônico ao método. As funções que levam em conta o spin devem obedecer ao Princípio de Exclusão de Pauli e ser antissimétricas, neste sentido, John C. Slater propôs escrevê-la por meio de um determinante, chamado por isto de *determinante de Slater*, em que as funções das coordenadas espaciais e de spin de um único elétron são chamadas de spin-orbitas moleculares.

Cada spin-orbital pode ser expandido como uma combinação linear de funções conhecidas, e assim denominadas *funções de base*. Essa ideia foi sugerida por Roothaan e pode ser apresentada como na equação 4, em que  $C_{ik}$  são os coeficientes da combinação linear a serem determinados. No caso dos átomos, temos uma combinação linear dos orbitais atômicos (do inglês *LCAO – Linear combination of atomic orbitals*).

$$\Psi_i = \sum_{k=1}^n C_{ik} \chi_k \quad (4)$$

Os coeficientes  $C_{ik}$  são determinados por meio da equação 5, sendo o melhor conjunto aquele que minimiza o valor esperado da energia do estado fundamental  $E_0$ . De acordo com o critério de convergência, a função de onda mais próxima à exata é aquela relativa a menor energia. Esse processo faz parte do campo autoconsistente de Hartree-Fock-Roothaan.

$$\frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq E_0 \quad (5)$$

É importante destacar a limitação do método HF no tratamento das interações eletrônicas, uma vez que o método a substitui interação entre os elétrons por uma entre o elétron e um potencial médio. Muitos métodos tentam incluir o efeito de correlação em suas equações na tentativa de descrever mais fielmente os sistemas, como os métodos perturbativos (teoria de perturbação de muitos corpos), Teoria do Funcional de Densidade, dentre outros. Contudo, esse problema ainda é força motriz de muitas pesquisas até hoje.

### 3.3.3 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

A Teoria do Funcional da Densidade (do inglês, *DFT – Density Functional Theory*) tem como base a ideia de que a energia de um sistema com muitos elétrons pode ser determinada por meio da sua densidade eletrônica, isto é, a energia é um funcional (função que depende de outra função) da densidade. Nessa ideia, proposta por inicialmente por Hohenberg e Kohn, a grandeza fundamental deixa de ser a função de onda e passa a ser a densidade eletrônica.

Os pesquisadores Kohn e Sham<sup>56</sup> aperfeiçoaram a teoria proposta por Hohenberg e Kohn partindo da descrição de um sistema de referência, no qual os elétrons não interagem entre si. Além disso, incluíram um novo funcional ( $G[\rho]$ ) às ideias iniciais de Hohenberg e Kohn para a obtenção da energia total, que representa os efeitos de correlação e troca, tornando explícita a repulsão elétron-elétron de Coulomb. O funcional  $G[\rho]$  e a energia em função da densidade eletrônica são descritas pelas equações 6 e 7, respectivamente:

$$G[\rho] = T_s[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (6)$$

$$E_v[\rho] = G[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + \int \mathcal{V}(r)\rho(r)dr \quad (7)$$

O termo  $T_s[\rho]$  é o funcional de energia cinética do sistema de referência, ou seja, do sistema em que os elétrons não interagem e o termo  $E_{XC}[\rho]$  é o funcional de correlação e troca. As equações de Kohn-Sham (KS) são análogas a equação de Schrödinger para um sistema de referência, no qual os elétrons não interagem entre si. Para esse sistema de referência o hamiltoniano que descreve os elétrons é descrito por:

$$\hat{H}^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}(r) \quad (8)$$

A densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$  por sua vez é dada pela equação 9 e o potencial efetivo  $v_{ef}(\mathbf{r})$  pela equação 10, em que  $v_{XC}(\mathbf{r})$  é o potencial de troca e correlação dado pela equação 11:

$$\rho(r) = \sum_i^N n_i |\psi_i^{KS}(r)|^2 \quad (9)$$

$$v_{ef}(r) = v(r) + \int \frac{\rho(r_1)}{|r-r_1|} dr_1 + v_{XC}(r) \quad (10)$$

$$v_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (11)$$

O potencial efetivo ( $v_{ef}(\mathbf{r})$ ), densidade eletrônica ( $\rho(\mathbf{r})$ ) e as equações de KS são ajustadas por meio do procedimento do campo autoconsistente de Kohn-Sham (Do inglês, KS-SCF – *Kohn Sham Self Consistent Field*) para minimizar a energia expressa na equação 7.

Sobre o método de KS podemos destacar que ele utiliza ideias fundamentais análogas às apresentadas no método HF. Por exemplo, a descrição de um elétron é feita para descrever um sistema de muitos elétrons, (API), além disso, podemos citar a ideia de orbital, bem como,

a utilização do procedimento do campo autoconsistente, que é empregado nos dois métodos a fim de minimizar a energia do sistema.

Comparativamente ao problema de Schrödinger, a DFT, também necessita de aproximações, nesse caso o problema está no desconhecimento do funcional de troca-correlação ( $E_{XC}[\rho]$ ) da equação 11. Sendo assim, são necessárias estratégias de tratamento do funcional de troca e correlação (XC) para se obter um potencial efetivo ( $v_{ef}$ ) que melhor descreva os sistemas atômicos e moleculares. Neste sentido, algumas estratégias já estão sendo empregadas com certa eficiência, como a aproximação da densidade local (do inglês, *LDA – Local Density Approximation*), a aproximação da densidade eletrônica de spin (do inglês, *LSDA – Local Spin density approximation*), a aproximação do gradiente generalizado (do inglês, *CGA – Gradient Generalized Aprroximation*).

Uma alternativa que vêm se destacando nos últimos anos são os funcionais de correlação e troca híbridos como é o caso do funcional B3LYP de XC, que é um funcional híbrido HF/DFT. O método B3LYP combina os três parâmetros de potencial de troca híbrido proposto por Becke (B3)<sup>57</sup> com o funcional de correlação de Lee, Yang e Parr (LYP)<sup>58</sup>. O potencial de troca e correlação ( $E_C^{B3LYP}$ ) obtido por meio do funcional B3LYP necessário para ser aplicado na expressão da equação 11, é representado pela equação 12:

$$E_C^{B3LYP}[\rho] = (1 - a)E_X^{LDA}[\rho] + aE_X^{HF}[\rho] + bE_X^{B88}[\rho] + cE_c^{LYP}[\rho] + (1 - c)E_c^{LDA}[\rho] \quad (12)$$

Na equação 12 temos o termo  $E_X^{LDA}[\rho]$ , que representa a energia de troca na LDA e o termo  $E_X^{HF}[\rho]$  que representa uma energia de troca exata fornecida pelo método HF. O termo  $E_X^{B88}[\rho]$  representa a energia correta de troca obtido por becke e os termos  $E_c^{LYP}[\rho]$  e  $E_c^{LDA}[\rho]$  representam a energia de correlação, sendo que o primeiro foi obtido por Lee, Yang e Parr, enquanto o segundo pela aproximação LDA<sup>59</sup>. Um ponto a destacar sobre o funcional B3LYP é que os coeficientes  $a$ ,  $b$  e  $c$ , presentes na equação 12, foram ajustados através da comparação entre propriedades calculadas, usando este funcional para vários sistemas moleculares, com os dados experimentais.

No presente trabalho, os parâmetros foram determinados a partir de cálculos DFT, implementado no programa Gaussian<sup>60</sup> 09 com o funcional B3LYP, pois ele apresentou resultados satisfatórios em trabalhos anteriores que envolviam a adsorção de moléculas em metais de transição<sup>20,22,23,61,62</sup>.

### 3.3.4 Conjunto de bases

Uma parte importante do cálculo computacional consiste em escolher um conjunto de base adequado ao problema investigado. Como já mencionado, cada nível de cálculo irá resultar em diferentes soluções da equação de Schrödinger, o que vai influenciar nas propriedades calculadas, por isso é importante a escolha adequada tanto do método, quanto do conjunto de base.

Em relação ao conjunto de base, podem-se utilizar as mínimas ou as estendidas, as quais diferem pelo número de funções utilizadas na combinação linear. As bases mínimas contêm um número reduzido de funções de base para descrever os orbitais atômicos e moleculares. Um exemplo de conjunto de base mínima é o STO-3G, em que utiliza 3 funções gaussianas primitivas para aproximar o orbital do tipo Slater.

As bases estendidas são usadas para melhorar a descrição dos orbitais, aumentando o tamanho do conjunto de base a partir de um conjunto de base mínima. Isso pode ser realizado, por exemplo, dobrando o número de funções mínimas, que nesse caso fica conhecida como base estendida do tipo Dupla Zeta (do inglês, *DZ – Double Zeta*). Esta base emprega duas funções *s* para o hidrogênio ( $1s$  e  $1s'$ ), em vez de uma, enquanto que para os elementos do segundo período da tabela periódica emprega quatro funções *s* ( $1s$ ,  $1s'$ ,  $2s$  e  $2s'$ ) e dois conjuntos de funções *p* ( $2p$  e  $2p'$ ), ou seja, o dobro de funções mínimas. Além do que, pode-se ainda aumentar o tamanho das bases multiplicando o número de funções mínimas por três (do inglês, *TZ – Triple Zeta*), quatro (do inglês, *QZ – Quadruple Zeta*), dentre outros. Contudo, o aumento no número das funções não garante uma melhor performance do cálculo e a demanda computacional pode não ser viável.

Além das bases estendidas, também pode ser realizado uma contração usando funções de bases gaussianas primitivas (do inglês, *GTF – Gaussian Type Functions*). A finalidade é diminuir o número de coeficientes a serem ajustados, o que simplifica os cálculos computacionais. Com a combinação linear, o novo conjunto de bases formado é denominado de conjunto de bases contraído e as funções resultantes são chamadas GTFs contraídas. A especificação do conjunto de base contraída em termos das funções primitivas é dada, por exemplo, pela notação  $(10s4p1d) \rightarrow [3s2p1d]$ . A representação entre parênteses indica o número de primitivas (neste exemplo, 10 primitivas de simetria *s*, 4 de simetria *p* e 1 de simetria *d*) e a representação entre colchetes indica o número de funções após a contração (neste exemplo, 3 de simetria *s*, 2 de simetria *p* e 1 de simetria *d*).

Os metais de transição apresentam um número elevado de elétrons, o que aumenta a demanda computacional, sobretudo nos casos de cálculos que tratam todos os seus elétrons explicitamente. Neste sentido, se faz uso do potencial efetivo de caroço (do inglês, *ECP – Effective Core Potential*), os quais foram desenvolvidos para descrever os elétrons dos orbitais internos por meio de um único potencial efetivo, enquanto que os elétrons de valência são tratados de forma separada.

Para os elementos de transição do quinto e sexto período da tabela periódica, os ECP's foram desenvolvidos para incorporar os efeitos relativísticos. O ECP deve facilitar os cálculos de elétrons de valência em moléculas contendo átomos de metais de transição, em que a precisão se aproxima de uma fração do custo computacional, assim a finalidade é simplificar os cálculos para obter um ganho no custo computacional, sem perder a precisão<sup>63</sup>.

Os pesquisadores Hay e Wadt desenvolveram dois ECP's, que nos últimos anos vêm sendo largamente utilizados, o LanL1<sup>63</sup> e LanL2<sup>64</sup> que diferem pelo número de elétrons incluídos no caroço. O termo LanL refere-se à *Los Alamos National Laboratory*, um laboratório que fica no Novo México (Estados Unidos da América). O LanL2 considera um número de elétrons de valência maior do que o LanL1, portanto a quantidade de elétrons no ECP é menor. O LanL2 é recomendado quando alguns elétrons que são tratados pela base LanL1 como sendo de caroço são importantes na descrição do sistema, logo esses elétrons são então tratados explicitamente com a base LanL2. Segundo Hay e Wadt, o LanL2 é mais adequado do que o LanL1 para sistemas que possuem interações do tipo *d-d*, ou seja, no caso de sistemas que contém metais de transição<sup>63,64</sup>.

Neste sentido, foi utilizado o ECP LanL2 com a base estendida DZ para os metais investigados neste trabalho, uma vez que o LanL2 forneceu bons resultados na simulação do processo de adsorção de H<sub>2</sub> em paládio<sup>20</sup>. Na Tabela 1 estão indicadas a distribuição eletrônica do caroço e da valência usadas nos ECP's LanL1 e LanL2 para os metais de transição estudados neste trabalho.

**Tabela 1.** ECP's LanL1 e LanL2 para os metais Ni, Pd e Pt

Metal	LanL1		LanL2	
	Caroço (ECP)	Valência	Caroço (ECP)	Valência
Ni	$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6$	$3d^9, 4s^1, 4p^0$	$1s^2, 2s^2, 2p^6,$ $4s^1, 4p^0$	$3s^2, 3p^6, 3d^9,$ $4s^1, 4p^0$
Pd	$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^{10},$ $4p^6$	$4d^8, 5s^0, 5p^0$	$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10},$ $5s^0, 5p^0$	$4s^2, 4p^6, 4d^8,$ $5s^0, 5p^0$
Pt	$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^{10},$ $4p^6, 5s^2, 4d^{10}, 5p^6, 4f^{14}$	$5d^8, 6s^1, 6p^0$	$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2,$ $3d^{10}, 4p^6, 4d^{10}, 4f^{14},$ $6s^1, 6p^0$	$5s^2, 5p^6, 5d^8,$ $6s^1, 6p^0$

No presente trabalho, foi usado para o hidrogênio um conjunto de base de valência polarizada de correlação consistente de qualidade dupla zeta (do inglês, cc-pVDZ - *Correlation Consistent Polarized Valence Basis Sets of Double Zeta Qualities*) proposto por Woon e Dunning<sup>65</sup>, que é um conjunto que inclui as bases de valência polarizada de correlação consistente (cc-pVXZ, X = D, T e Q) para os elementos H e B–Ne<sup>66</sup>. Outros exemplos desse tipo de base são cc-pVTZ (do inglês, *Correlation Consistent Polarized Valence Basis Sets of Triple Zeta Qualities*), cc-pVQZ (do inglês, *Correlation Consistent Polarized Valence Basis Sets of Quadruple Zeta Qualities*), cc-pV5Z (do inglês, *Correlation Consistent Polarized Valence Basis Sets of Quintuple Zeta Qualities*), dentre outras.

### 3.3.5 Cargas atômicas

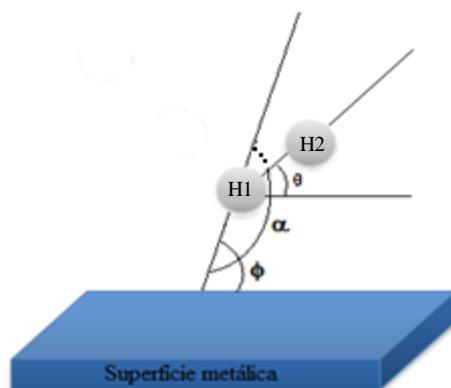
O método de obtenção das cargas atômicas foi a análise populacional dos orbitais de ligações naturais (do inglês, *NBO – Natural Bond Orbital*), proposta por Reed, Weinstock e Weinhold<sup>67</sup>, que classifica e localiza os orbitais naturais em não-ligantes, ligantes e antiligantes por meio da construção e transformação das bases de orbitais atômicos (AO's) em orbitais atômicos naturais (do inglês, *NAO – Natural Atomic Orbital*) ortonormalizados. O NBO foi escolhido neste trabalho por descrever suficientemente bem as transferências eletrônicas, além disso é bastante utilizado em estudos que envolve carga atômica.

A análise NBO possibilita a tradução dos cálculos em informação química, como informações sobre a estrutura eletrônica, cargas atômicas, estrutura de Lewis, ordem de ligação, transferência de carga, dentre outras informações relevantes sobre o sistema de interesse<sup>68</sup>. Neste trabalho, utilizamos as cargas NBO a fim de verificar o comportamento da transferência de carga entre os átomos envolvidos no processo de adsorção.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os seguintes parâmetros: energia dos sistemas, energia de adsorção, frequências vibracionais, cargas atômicas, comprimento e ângulo de ligações calculados a partir dos estados moleculares utilizados para simular o processo de adsorção da molécula de H<sub>2</sub> nos metais Pd, Ni e Pt.

O procedimento para determinar os estados moleculares foi realizado por meio das seguintes etapas: (i) construção do cluster; (ii) otimização da ligação H1-H2 e M-H1, sendo H1 o átomo mais próximo da superfície (Fig. 9), com a molécula numa orientação perpendicular com relação à superfície metálica no sítio *on top* do metal, utilizando inicialmente a d(H-H) experimental<sup>69</sup> de 0,740 Å; (iii) realização de cálculos single point com os comprimentos de ligação otimizados na etapa anterior, inclinando a molécula de H<sub>2</sub> em relação à superfície metálica até encontrar um mínimo de energia; (iv) otimização das novas ligações H1-H2 e M-H1 do estado obtido na etapa anterior e, finalmente, (v) repetição da etapa (iii) com as distâncias H1-H2 e M-H1 obtidas na etapa (iv), até encontrar um estado inclinado de mais baixa energia.



**Figura 9.** Ângulos  $\alpha$ ,  $\phi$  e  $\theta$  envolvidos na inclinação da molécula de H<sub>2</sub>.

O procedimento com cluster de um átomo metálico foi realizado, apenas, com as etapas (i), (ii) e (iii).. Em todos os sistemas com mais de um átomo metálico que simularam a adsorção foi realizada uma inclinação gradativa da molécula de H<sub>2</sub> em relação à superfície metálica, variando os ângulos, conforme indica a Figura 9. A partir do conjunto de ângulos originado com essa inclinação é possível calcular o ângulo de inclinação ( $\theta$ ) em relação à superfície metálica, utilizando a equação 13, cujo ângulo  $\phi$  é formado pelos átomos M-M-H1 e  $\alpha$  pelos átomos M-H1-H2.

$$\theta = \phi + \alpha - 180 \quad (13)$$

Esta combinação de ângulos é fundamental, uma vez que valores diferentes de  $\alpha$  e  $\phi$  podem originar os mesmos valores de  $\theta$ , mas com energias bem diferentes, ou seja, tal combinação influencia bastante na energia do sistema.

Outro parâmetro importante é a energia envolvida no processo de adsorção ( $E_{ads}$ ), que já foi determinada experimentalmente em trabalhos anteriores, sendo que neste trabalho foi calculado a partir da equação 2. Na aplicação desta equação foi necessária a energia da molécula de H<sub>2</sub> isolada, portanto realizamos um cálculo de otimização dessa molécula. Os parâmetros, distância H-H = 0,76 Å e frequência = 4370 cm<sup>-1</sup>, calculados estão em concordância com os dados experimentais (d(H-H) = 0,74 Å e frequência = 4401 cm<sup>-1</sup>)<sup>69</sup>, indicando que esses dados são confiáveis para serem utilizados no cálculo da energia.

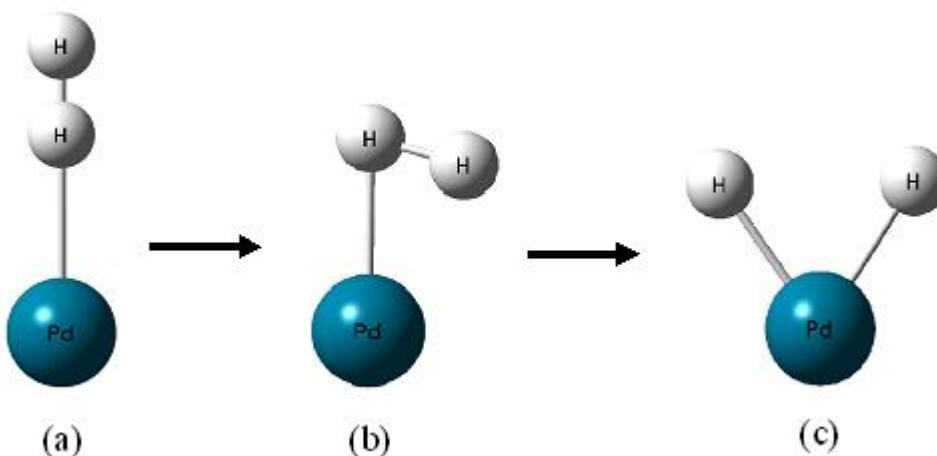
## 4.1 Paládio

O processo de adsorção foi simulado, inicialmente, por meio dos sistemas PdH<sub>2</sub>, Pd<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, Pd<sub>5</sub>H<sub>2</sub> a fim de reproduzir os modelos de clusters (Fig. 8a, 8b e 8c) utilizados por nosso grupo de pesquisa. Esta simulação foi realizada com o intuito de analisar e comparar as frequências vibracionais experimentais com as frequências calculadas dos estados moleculares. Para esses sistemas foram realizados cálculos com a base LanL2DZ para Pd e com a base cc-pvDZ para o hidrogênio. A distância entre os paládios do vértice (Pdv-Pdv) no cluster Pd<sub>5</sub> foi de 3,89 Å, que é o parâmetro de rede experimental do metal paládio<sup>70</sup>. Este parâmetro de rede associado ao plano de Pd que foi utilizado, no caso (100), resulta em um átomo metálico no centro do plano que tem uma distância igual a 2,75 Å em relação aos átomos orientados no vértice da estrutura. Sendo assim, numa adsorção *on top* no átomo do centro, a molécula inclinará em direção ao átomo do vértice, por isso foi usada uma d(Pd-Pd) igual a 2,75 Å na simulação com o cluster Pd<sub>2</sub>.

### 4.1.1 PdH<sub>2</sub>

Inicialmente foi simulado o processo de adsorção para o sistema PdH<sub>2</sub>. Neste processo foi obtido um estado de menor energia com H<sub>2</sub> numa configuração inclinada. A Figura 10

apresenta o estado inicial perpendicular, o estado pré-dissociativo inclinado e o estado dissociado obtidos na simulação.



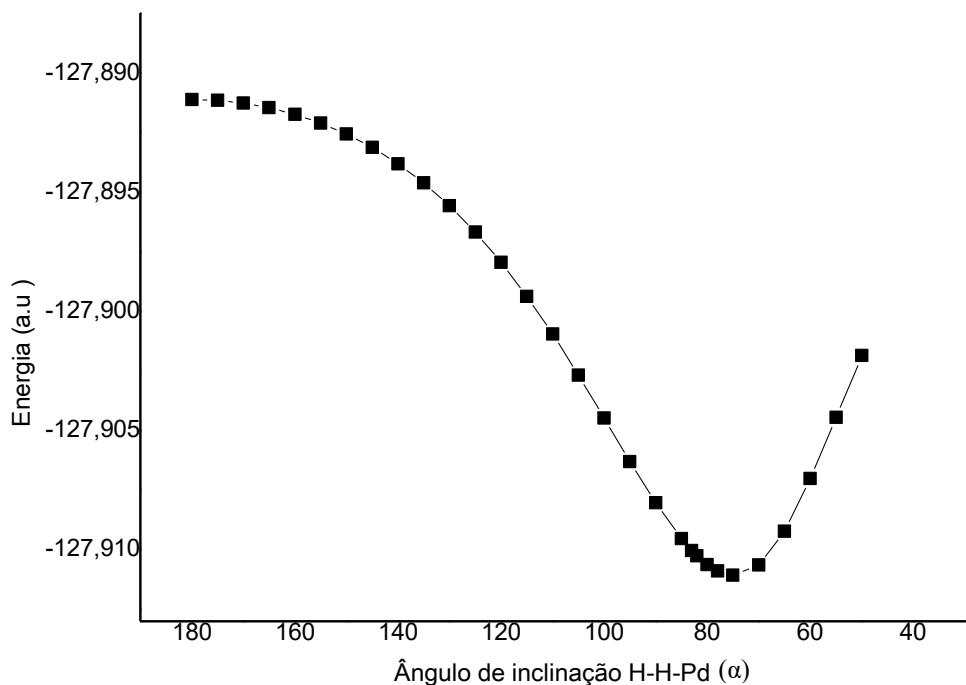
**Figura 10.** Estado (a) perpendicular, (b) inclinado e (c) dissociado do sistema PdH<sub>2</sub>.

Os comprimentos de ligação fornecidos na Tabela 2 indicam que quando H<sub>2</sub> passa do estado perpendicular para o estado inclinado, a ligação Pd-H1 se fortalece, pois o tamanho dessa ligação diminui ( $1,77\text{\AA} \rightarrow 1,68\text{\AA}$ ). Além do mais, verifica-se que a ligação H-H se enfraqueceu após a inclinação ( $0,79\text{\AA} \rightarrow 0,88\text{\AA}$ ). O comprimento de ligação H-H no estado inclinado indica que H<sub>2</sub> ainda não se dissociou, visto que a distância H-H não é significativamente maior do que o valor experimental<sup>69</sup> da ligação na molécula livre (0,74 Å). A frequência vibracional ( $2823\text{ cm}^{-1}$ ) da ligação H-H também indica que a dissociação não ocorreu. Nesse sentido, supõe-se que o estado inclinado obtido pode ser classificado em pré-dissociativo.

**Tabela 2.** Parâmetros dos estados perpendicular e inclinado do sistema PdH<sub>2</sub>

Estado	Ângulo (graus)			d(H-H)	Freq.(H-H)	d(Pd-H1)
	$\phi$	$\alpha$	$\theta$	(Å)	(cm <sup>-1</sup> )	(Å)
Perpendicular	90	180	90	0,79	3764	1,77
Inclinado	90	75	15	0,88	2823	1,68

A Figura 11 apresenta o gráfico da energia em função do ângulo de inclinação da molécula H<sub>2</sub> em relação à superfície de Pd para o sistema PdH<sub>2</sub>. Nesse gráfico o ponto de menor energia indica o estado em que H<sub>2</sub> encontra-se numa configuração inclinada com os ângulos  $\alpha = 75^\circ$  e  $\theta = 15^\circ$  (Tab. 2).

**Figura 11.** Gráfico da energia versus inclinação de H<sub>2</sub> em relação à superfície Pd.

Neste trabalho foi feita uma comparação dos valores da energia de adsorção calculada com valores experimentais. As energias de adsorção são apresentadas na Tabela 3, em que os valores experimentais foram obtidos por meio de várias técnicas como calorimetria, dessorção térmica e métodos eletroquímicos estando numa faixa de 20,8 até 26 Kcal/mol de H<sub>2</sub><sup>71-73</sup>.

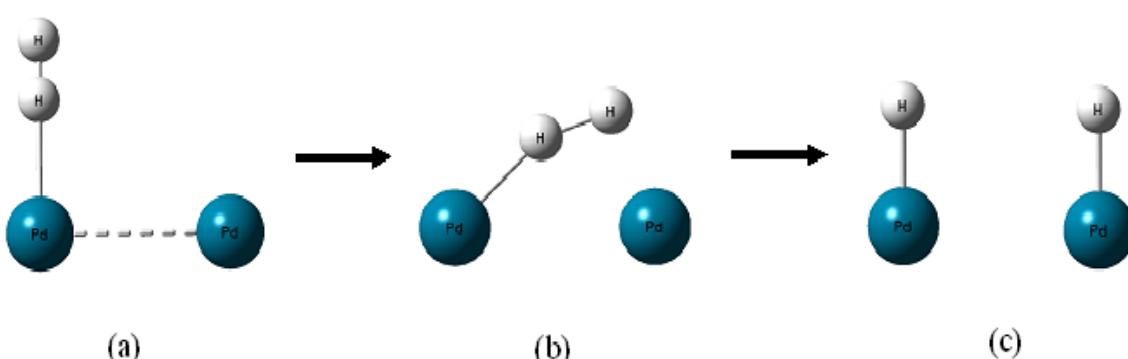
**Tabela 3.** Energia de adsorção dos estados perpendicular e inclinado do sistema PdH<sub>2</sub>

Energia (Kcal/mol de H <sub>2</sub> )			
Estado	Calculado	Teórica	Experimental
Perpendicular	6,77	-	20,80 até 26,00 <sup>71-73</sup>
Inclinado	19,35		

A análise das E<sub>ads</sub> apresentadas na Tabela 3 mostra que o estado inclinado é mais estável do que o estado perpendicular e também que ambos são mais estáveis do que o Pd sozinho e a molécula de hidrogênio isolada. Além do mais, verifica-se que a E<sub>ads</sub> calculada para o estado inclinado está em razoável concordância com os valores experimentais. A adsorção nas orientações, perpendicular e inclinada é exotérmica, indicando que esse processo é favorável energeticamente.

#### 4.1.2 Pd<sub>2</sub>H<sub>2</sub>

O processo de adsorção simulado por meio do sistema Pd<sub>2</sub>H<sub>2</sub> também apresenta um estado de menor energia. A Figura 12a mostra a molécula de H<sub>2</sub> se aproximando perpendicularmente da superfície de Pd<sub>2</sub>, enquanto que a Figura 12b mostra o estado inclinado de menor energia obtido a partir do estudo das diferentes orientações da molécula de H<sub>2</sub> em relação à superfície de Pd<sub>2</sub>. O estado dissociado obtido na última etapa do processo de adsorção é apresentado na Figura 12c.

**Figura 12.** Estado (a) perpendicular, (b) inclinado e (c) dissociado do sistema Pd<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.

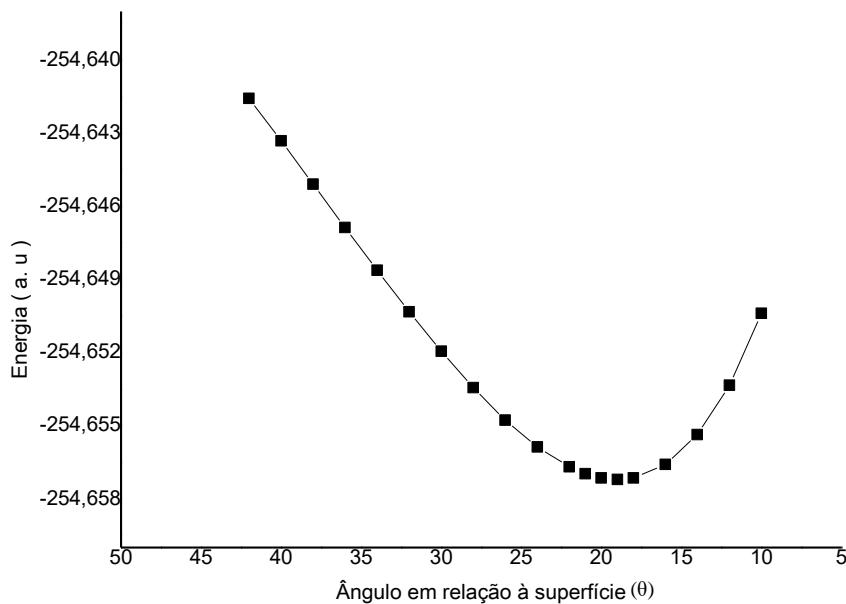
Os ângulos e comprimentos de ligação calculados para o sistema Pd<sub>2</sub>H<sub>2</sub> no estado perpendicular e inclinado envolvidos no processo de adsorção mostrado na Figura 12a e 12b estão apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4.** Parâmetros dos estados perpendicular e inclinado do sistema Pd<sub>2</sub>H<sub>2</sub>

Estado	Ângulo (graus)			d(H-H)	Freq.(H-H)	d(Pd-H1)
	$\phi$	$\alpha$	$\theta$	(Å)	(cm <sup>-1</sup> )	(Å)
Perpendicular	90	180	90	0,79	3735	1,77
Inclinado	44	155	19	1,02	1915	1,64

A análise dos comprimentos de ligação obtidos para o sistema Pd<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (Tab. 4) indicam que a ligação Pd-H1 se fortalece à medida que H<sub>2</sub> passa do estado perpendicular para o inclinado, uma vez que o comprimento dessa ligação diminui (1,77 Å → 1,64 Å). No caso da ligação H-H, observa-se que após a inclinação ocorre o seu enfraquecimento, pois esta ligação aumentou (0,79 Å → 0,88 Å). Os comprimentos da ligação H-H, tanto no estado perpendicular, quanto no inclinado indicam que H<sub>2</sub> ainda não se dissociou, visto que eles não são significativamente maiores do que o valor experimental na molécula livre. Além disso, a frequência vibracional (1915 cm<sup>-1</sup>) da ligação H-H indica que não ocorreu a dissociação.

O gráfico da energia em função do ângulo de inclinação da molécula H<sub>2</sub> em relação à superfície de Pd<sub>2</sub> é apresentado na Figura 13. Esse gráfico sugere que à medida que ocorre a inclinação a energia diminui até um estado inclinado de menor energia. Nossos resultados apontam que esse estado é precursor à dissociação, sendo denominado de pré-dissociativo. Nesse estado a molécula se encontra com uma geometria inclinada formando um ângulo  $\theta = 19^\circ$  em relação à superfície (Figura 12b).



**Figura 13.** Gráfico da energia versus inclinação de  $H_2$  em relação à superfície  $Pd_2$ .

Os resultados das energias de adsorção do sistema  $Pd_2H_2$  estão organizados na Tabela 5 com alguns valores experimentais e teóricos encontrados na literatura. As  $E_{ads}$  indicam um comportamento semelhante ao sistema  $PdH_2$ , em que o estado inclinado (29,88 Kcal/mol) é mais estável que o estado perpendicular (6,52 Kcal/mol).

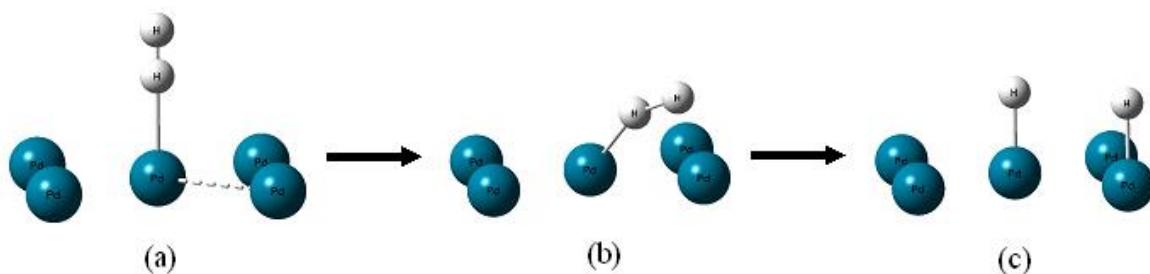
**Tabela 5.** Energia de adsorção dos estados perpendicular e inclinado do sistema  $Pd_2H_2$

Energia (Kcal/mol de $H_2$ )			
Estado	Calculado	Teórica	Experimental
Perpendicular	6,52	13,84 a 18,45 <sup>29</sup>	20,80 a 26,00 <sup>71-73</sup>
Inclinado	29,88		

Verifica-se que a  $E_{ads}$  calculada para o estado inclinado é maior do que os valores experimentais, o que indica a necessidade em refinar essa simulação. Todavia, a adsorção em ambas as orientações, perpendicular e inclinada, é energeticamente favorável, conforme o esperado. Em nossos cálculos, as  $E_{ads}$  para o estado inclinado são próximas aos valores obtidos teoricamente por Zhou e colaboradores<sup>29</sup> por meio de cálculos DFT utilizando o funcional de tronca PW91 e conjunto de base com qualidade dupla-zeta e funções de polarização para os elétrons de valência e um ECP para os elétrons de caroço.

### 4.1.3 Pd<sub>5</sub>H<sub>2</sub>

A simulação da adsorção de H<sub>2</sub> na superfície de Pd<sub>5</sub> apresenta um comportamento semelhante aos sistemas PdH<sub>2</sub> e Pd<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Tal comportamento mostra que a molécula ao se aproximar perpendicularmente da superfície de Pd<sub>5</sub> (Fig. 14a) pode sofrer uma inclinação gradativa até atingir um estado de menor energia, o qual é apresentado na Figura 14. Esta figura também apresenta o estado dissociado obtido após a última etapa do processo.



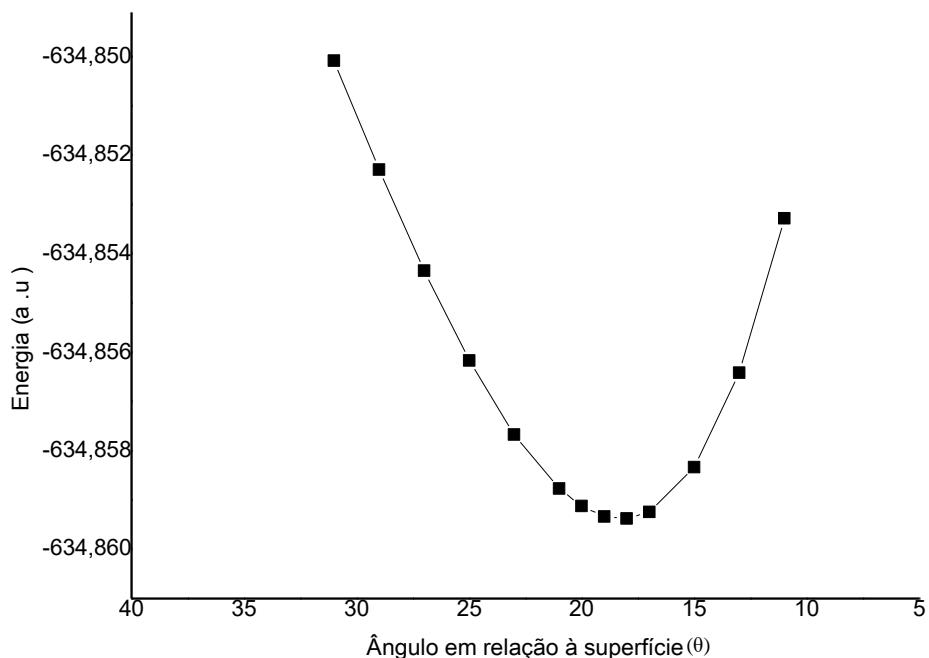
**Figura 14.** Estado (a) perpendicular, (b) inclinado e (c) dissociado do sistema Pd<sub>5</sub>H<sub>2</sub>.

Verifica-se que os ângulos e comprimentos de ligação Pd-H e H-H (Tab. 6) no processo de adsorção do sistema Pd<sub>5</sub>H<sub>2</sub> tiveram um comportamento semelhante aos sistemas PdH<sub>2</sub> e Pd<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Sendo assim, observa-se que a ligação Pd-H ficou mais forte com a transição do estado perpendicular para o inclinado, visto que o comprimento da ligação diminuiu (1,77 Å → 1,60 Å). No caso da ligação H-H, o comprimento aumentou (0,80 Å → 1,11 Å), indicando um enfraquecimento dessa ligação. A frequência vibracional da ligação H-H em 308 cm<sup>-1</sup> é muito baixa em relação ao valor experimental, mas isso pode ser justificado por que ocorreu um aumento significativo do comprimento dessa ligação. O conjunto de ângulos  $\phi = 44^\circ$ ,  $\alpha = 154$  e  $\theta = 18^\circ$  forma o estado inclinado de menor energia, sendo  $\theta$  o ângulo de inclinação em relação à superfície de Pd<sub>5</sub>. Estes ângulos estão em concordância com os valores obtidos com o sistema Pd<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.

**Tabela 6.** Parâmetros dos estados perpendicular e inclinado do sistema Pd<sub>5</sub>H<sub>2</sub>

Estado	Ângulo $\phi$	Ângulo $\alpha$	Ângulo $\theta$	d(H-H) (Å)	Freq. (H-H) (cm <sup>-1</sup> )	d(Pd-H) (Å)
Perpendicular	90°	180°	90°	0,80	3589	1,77
Inclinado	44°	154°	18°	1,11	308	1,60

A Figura 15 apresenta o gráfico da energia em função do ângulo de inclinação da molécula H<sub>2</sub> em relação à superfície Pd<sub>5</sub>. O comportamento nesse gráfico mostra uma curva em que a energia vai diminuindo à medida que a molécula se inclina em relação à superfície até um ponto de menor energia que representa o estado inclinado (Fig. 14b).



**Figura 15.** Gráfico da energia versus inclinação de H<sub>2</sub> em relação à superfície Pd<sub>5</sub>.

A Tabela 7 apresenta as energias de adsorção do sistema Pd<sub>5</sub>H<sub>2</sub> e valores experimentais e teóricos encontrados na literatura. Embora as E<sub>ads</sub> calculadas estejam abaixo dos valores experimentais e teórico obtido por Ângelo e colaboradores<sup>27</sup>, verifica-se que elas apresentam um comportamento semelhante ao que acontece com as E<sub>ads</sub> dos sistemas PdH<sub>2</sub> e Pd<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Assim, as E<sub>ads</sub> mostram que o estado perpendicular (12,50 Kcal/mol) evolui para um estado inclinado mais estável, ou seja, com energia maior (15,33 Kcal/mol).

Ângelo e colaboradores<sup>27</sup> obtiveram seus resultados através de cálculo DFT utilizando o funcional B3P86 e função de base MCG/DFT/SBK, que combina o método da coordenada geradora (MCG) com o potencial de Stevens (SBK).

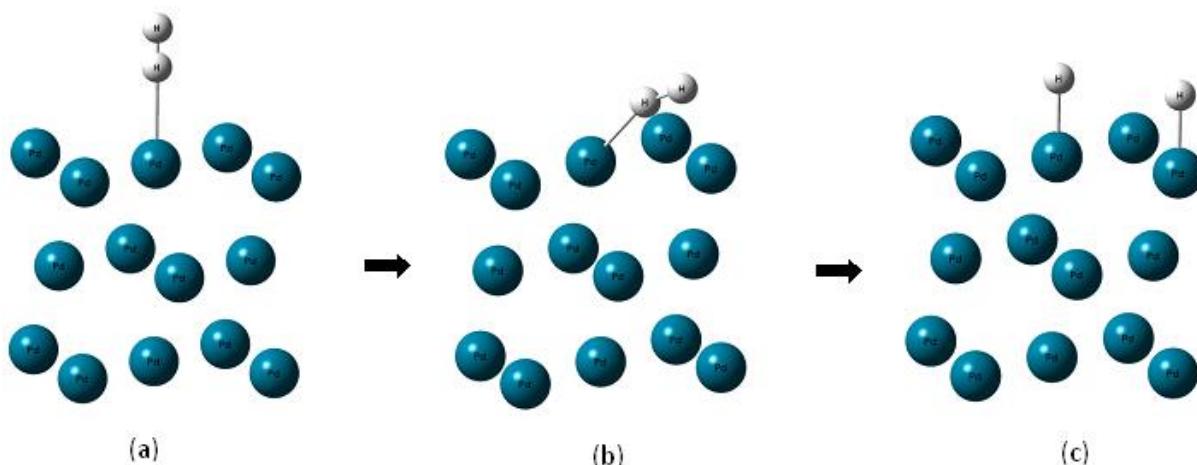
**Tabela 7.** Energia de adsorção dos estados perpendicular e inclinado do sistema Pd<sub>5</sub>H<sub>2</sub>

Energia (Kcal/mol de H <sub>2</sub> )			
Estado	Calculado	Teórica	Experimental

Perpendicular	12,50	20,00 <sup>27</sup>	20,80 a 26,00 <sup>29,71-73</sup>
Inclinado	15,33		

#### 4.1.4 Pd<sub>14</sub>H<sub>2</sub>

Os clusters com 1, 2 e 5 átomos de paládio apresentam uma limitação em simular o processo de absorção, uma vez que não possibilitam a simulação de H<sub>2</sub> absorvido nos sítios tetraédricos e octaédricos do Pd. Deste modo, foi utilizado nas simulações um cluster com 14 átomos de paládio que possibilitou a simulação tanto da adsorção, quanto da absorção. Na construção do cluster Pd<sub>14</sub> também foi usado o parâmetro de rede experimental do paládio (3,89 Å). Assim, a distância entre os átomos do vértice (d(Pd<sub>v</sub>-Pd<sub>v</sub>)) utilizada foi de 3,89 Å e a distância entre o átomo do centro e os do vértice foi de 2,75 Å, pois utilizou-se o plano (100) nas simulações. As distâncias empregadas no cluster Pd<sub>14</sub> foram as mesmas empregadas no cluster Pd<sub>5</sub>, em que a adsorção de H<sub>2</sub> também foi considerada no sítio *on top*. A Figura 16 mostra os estados perpendicular, inclinado e dissociado do sistema Pd<sub>14</sub>H<sub>2</sub>.



**Figura 16.** Estados (a) perpendicular, (b) inclinado e (c) dissociado do sistema Pd<sub>14</sub>H<sub>2</sub>.

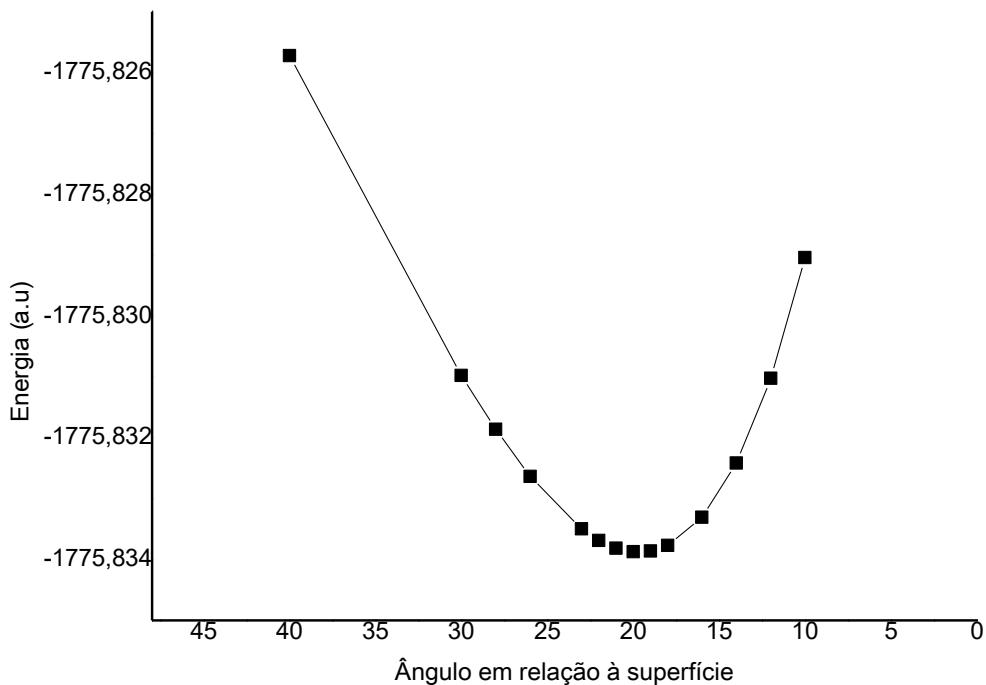
Os ângulos e comprimentos de ligação calculados para os sistemas perpendicular e inclinado envolvidos no processo de adsorção de H<sub>2</sub> obtidos com o cluster Pd<sub>14</sub> estão apresentados na Tabela 8.

**Tabela 8.** Parâmetros dos estados perpendicular e inclinado do sistema Pd<sub>14</sub>H<sub>2</sub>

Estado	Ângulo $\phi$	Ângulo $\alpha$	Ângulo $\theta$	d(H-H) (Å)	Freq. (H-H) (cm <sup>-1</sup> )	d(Pd-H1) (Å)
Perpendicular	90°	180°	90°	0,780	3957	1,910
Inclinado	43°	157°	20°	0,914	2325	1,797

Em relação ao comprimento de ligação, verifica-se que inicialmente perpendicular ocorre uma pequena interação entre a molécula e a superfície, resultando no enfraquecimento da ligação H-H ( $d(\text{H-H}) = 0,780 \text{ \AA}$ ) e formação da ligação entre o Pd do centro e o átomo de H mais próximo da superfície ( $d(\text{Pd-H1}) = 1,910 \text{ \AA}$ ). A partir daí o sistema evolui para um estado inclinado de menor energia com a ligação H-H mais fraca ( $d(\text{H-H}) = 0,914 \text{ \AA}$ ) e a ligação Pd-H mais forte ( $d(\text{Pd-H}) = 1,797 \text{ \AA}$ ), o que indica o fortalecimento da interação entre a molécula e a superfície. O comprimento de ligação H-H de  $0,914 \text{ \AA}$  é um valor próximo ao experimental da molécula livre ( $0,74 \text{ \AA}$ )<sup>69</sup>. Deste modo, pode-se inferir que a molécula H<sub>2</sub> com orientação inclinada ainda não está dissociada, na verdade esse estado é o pré-dissociativo, uma vez que a distância H-H calculada não é significativamente maior do que o valor experimental.

A Figura 17 apresenta o gráfico da variação de energia total do sistema Pd<sub>14</sub>H<sub>2</sub> em função do ângulo de inclinação ( $\theta$ ), ou seja, esse gráfico fornece as energias para as diferentes orientações da molécula de H<sub>2</sub> em relação à superfície. O ângulo que forneceu o estado inclinado de menor energia foi  $\theta = 20^\circ$ , sendo que esse ângulo foi originado a partir dos ângulos  $\phi$  e  $\alpha$ , com valores de  $43^\circ$  e  $157^\circ$ , respectivamente.



**Figura 17.** Gráfico da energia versus a inclinação de  $\text{H}_2$  em relação à superfície  $\text{Pd}_{14}$ .

Os ângulos  $\phi$  e  $\alpha$  são importantes, pois várias combinações dos dois podem fornecer um ângulo ( $\theta$ ) entre a molécula e a superfície de  $20^\circ$ , sem necessariamente ser o estado de menor energia. Por exemplo, um estado inclinado com  $\phi = 44^\circ$  e  $\alpha = 156^\circ$  fornece um valor de  $\theta = 20^\circ$ , mas não é o estado de menor energia.

Os ângulos e comprimentos de ligação do estado inclinado estão em concordância com os valores obtidos com clusters menores. Assim, podemos inferir que o sistema  $\text{Pd}_{14}\text{H}_2$  está em concordância com os sistemas  $\text{PdH}_2$ ,  $\text{Pd}_2\text{H}_2$  e  $\text{Pd}_5\text{H}_2$ , no que se refere ao comportamento da orientação da molécula  $\text{H}_2$  em relação à superfície no processo de adsorção, ou seja, a molécula se liga, inicialmente, numa orientação perpendicular e evolui para um estado inclinado de menor energia.

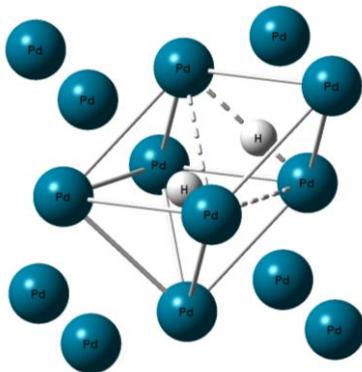
Os valores da energia de adsorção dos estados perpendicular e inclinado são apresentados na Tabela 9.

**Tabela 9.** Energias dos estados perpendicular e inclinado do sistema  $\text{Pd}_{14}\text{H}_2$

Energia (Kcal/mol de $\text{H}_2$ )			
Estado	Calculado	Teórico	Experimental
Perpendicular	3,46	(16,15; 17,67) <sup>15</sup>	20,80 até 26,00 <sup>71-73</sup>
Inclinado	15,19		

A análise das  $E_{ads}$  dos estados perpendicular e inclinado sugere que ambos os sistemas são mais estáveis do que o cluster Pd<sub>14</sub> e a molécula de hidrogênio isolada, ou seja, ocorre uma liberação de energia (processo exotérmico) tanto na orientação perpendicular, quanto na inclinada, indicando que a adsorção é favorável energeticamente. Contudo, verifica-se que o estado inclinado é mais estável do que o perpendicular ( $\Delta E = 11,73$  Kcal/mol de H<sub>2</sub>), indicando que de fato após a aproximação da molécula em relação à superfície, o sistema tenderá para um estado inclinado de menor energia. Embora a  $E_{ads}$  obtida a partir do estado inclinado ( $E_{ads} = 15,19$  Kcal) esteja um pouco abaixo da faixa experimental, verifica-se que ela está em razoável concordância com os valores teóricos obtidos por Senftle e colaboradores<sup>15</sup> com métodos DFT, utilizando funcional PW91.

Em todas as etapas de simulação de adsorção, as distâncias Pd-Pd do cluster foram mantidas constantes, no entanto para simular o processo de absorção foi alterado o parâmetro de rede, uma vez que, de acordo com a literatura, o processo de absorção expande a rede cristalina do paládio<sup>28,74</sup>. Sendo assim, foi realizado cálculo utilizando um parâmetro de rede expandido igual a 4,040 Å<sup>28</sup>. Os dois hidrogênios foram adicionados aos sítios octaédrico e tetraédrico, no caso, um em cada sítio, conforme apresentado na Figura 18. A simulação foi realizada, primeiramente, otimizando os hidrogênios nesses sítios com os átomos de Pd fixos, em seguida, realizou-se cálculo single point a partir da estrutura obtida com a otimização, a fim de determinar as frequências do cluster.



**Figura 18.** Sistema Pd<sub>14</sub>H<sub>2</sub> com átomos H nos sítios tetraédrico e octaédrico.

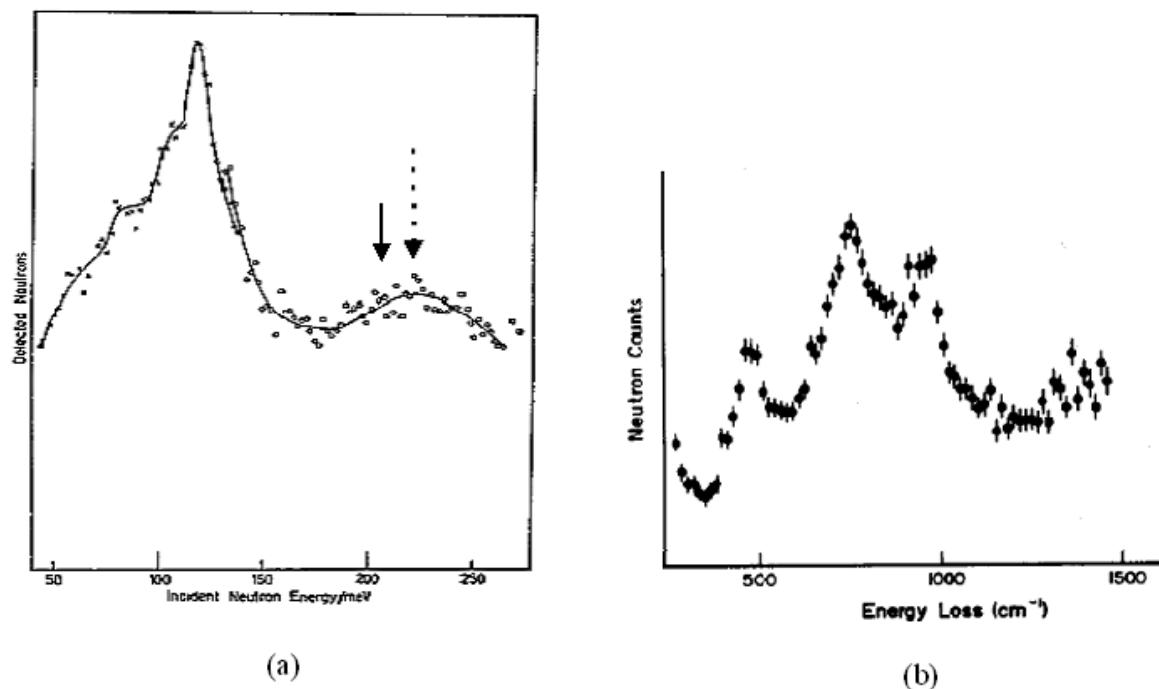
A análise dos parâmetros apresentados e discutidos permite inferir que o cluster com 14 átomos de paládio utilizado neste trabalho foi eficiente em simular os processos de absorção e adsorção de H<sub>2</sub>. Deste modo, podemos utilizar as frequências vibracionais do

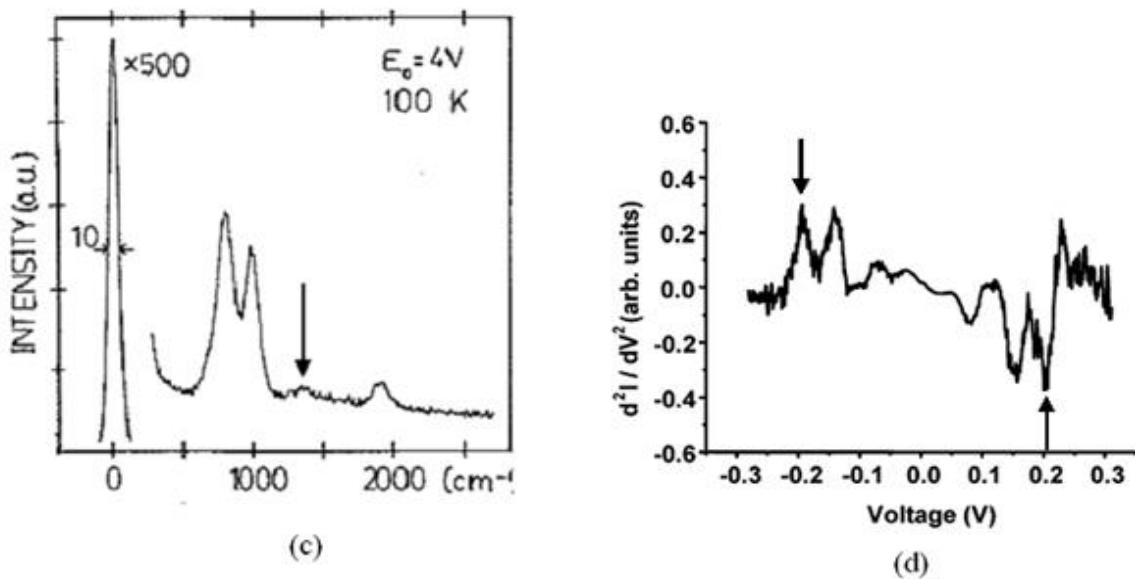
sistema  $\text{Pd}_{14}\text{H}_2$  para identificar os estados moleculares que possam estar envolvidos nos processos de adsorção e absorção, comparando as suas frequências com os valores experimentais e com os calculados a partir dos sistemas  $\text{PdH}_2$ ,  $\text{Pd}_2\text{H}_2$  e  $\text{Pd}_5\text{H}_2$ .

#### 4.1.5 Análise das frequências

A análise das frequências vibracionais teve como finalidade a identificação dos estados moleculares envolvidos no processo de adsorção e absorção, visando principalmente à identificação do estado pré-dissociativo, no qual a molécula  $\text{H}_2$  apresenta uma orientação inclinada. Essa análise foi realizada por meio da comparação entre os dados teóricos e experimentais de frequências vibracionais.

A Figura 19 mostra os gráficos com as frequências experimentais já publicados na literatura, as quais foram determinadas por três técnicas, IINS, HREELS e IETS. Verifica-se que, embora as técnicas sejam diferentes, elas fornecem frequências com picos equivalentes.





**Figura 19.** Espectros experimentais de hidrogênio adsorvido em paládio com as técnicas (a) IINS ( $10^{-2}$  Torr de  $\text{H}_2$ )<sup>31</sup> (b) IINS<sup>32,75</sup> (c) HREEL<sup>34</sup> e (d) IETS<sup>76</sup>.

A Tabela 10 apresenta as frequências vibracionais calculadas para os sistemas  $\text{PdH}_2$ ,  $\text{Pd}_2\text{H}_2$ ,  $\text{Pd}_5\text{H}_2$  e  $\text{Pd}_{14}\text{H}_2$  com a configuração inclinada para o estado de adsorção. No caso da absorção, as frequências são do sistema  $\text{Pd}_{14}\text{H}_2$  com um átomo de hidrogênio ocupando o sítio octaédrico e o outro o sítio tetraédrico. Além disso, a Tabela 10 também mostra os valores experimentais encontrados na literatura (Fig. 19).

**Tabela 10.** Frequências vibracionais em  $\text{cm}^{-1}$  dos estados de absorção e adsorção

Vibração	Calculada					Experimental	
	Adsorção						
	$\text{PdH}_2$	$\text{Pd}_2\text{H}_2$	$\text{Pd}_5\text{H}_2$	$\text{Pd}_{14}\text{H}_2$	$\text{Pd}_{14}\text{H}_2$		
Pd-Pd	-	110	138	123	129	$129 \pm 5^{31}$	
	-	-	145	193	200	$194 \pm 7^{31}$	
	-	-	-	-	594	$549 \pm 15^{31}$	
PdH	-	-	-	-	781; 798	$758^{32,75}; 774^{33}; 790^{34}$	
	-	-	-	-	998; 1000	$916 \pm 15^{31}; 968^{32,75,34}; 1000^{33}$	
	1026	1117	803	812	-	$823 \pm 15^{31}; 815^{32,75}$	
	1473	1306	1386	1314	-	$1290^{34}; 1370^{32,33,75}$	

Verifica-se que as frequências, 129 e 194  $\text{cm}^{-1}$ , obtidas experimentalmente pelos pesquisadores Howard, Waddington e Wright<sup>31</sup> foram identificadas tanto na adsorção, quanto na absorção. Os pesquisadores em seu trabalho atribuíram esses modos vibracionais à

vibração de átomos na superfície. De acordo com nossos resultados, essas frequências são identificadas em todos os sistemas aqui simulados, exceto no modelo de cluster com, apenas, um átomo de paládio, reforçando a ideia de que as frequências nessa faixa de fato podem ser atribuídas à vibração de átomos do cluster.

De acordo com os dados experimentais<sup>31,32,75</sup>, o modo vibracional em torno de 460 e 468 cm<sup>-1</sup> é provavelmente referente ao hidrogênio absorvido no cluster de paládio na fase beta. Sendo assim, não obtivemos essas frequências, pois esta fase é caracterizada pela alta concentração de hidrogênio ( $H/Pd > 0,6$ ) e neste trabalho foi simulada a absorção de uma molécula H<sub>2</sub> num cluster de 14 átomos de paládio, resultando numa razão molar H/Pd = 0,14, o que não caracteriza a fase beta.

Outra frequência obtida nos cálculos é a vibração 594 cm<sup>-1</sup>, a qual está associada à vibração do hidrogênio no sítio octaédrico. Este valor está em razoável concordância com o valor experimental de 549 cm<sup>-1</sup>, portanto de acordo com nossos resultados associamos o modo vibracional experimental à vibração do átomo de hidrogênio no sítio octaédrico.

As frequências experimentais na faixa de 758 a 790 cm<sup>-1</sup> foram identificadas nos sistemas aqui simulados como vibração do átomo de hidrogênio no sítio tetraédrico, uma vez que foram obtidas duas frequências, 781 e 798 cm<sup>-1</sup>, muito próximas dos valores experimentais. Dessa forma, pode-se inferir que os valores calculados indicam que essas frequências estão associadas ao hidrogênio no sítio tetraédrico, diferentemente da frequência 594 cm<sup>-1</sup> que está associada ao hidrogênio absorvido no sítio octaédrico.

Consideramos que as frequências de 803 cm<sup>-1</sup> e 812 cm<sup>-1</sup> obtidas nos cálculos dos sistemas Pd<sub>5</sub>H<sub>2</sub> e Pd<sub>14</sub>H<sub>2</sub> sejam equivalentes às frequências experimentais de 815 e 823 cm<sup>-1</sup>. De acordo com nossos resultados essas frequências experimentais podem ser associadas ao estado de adsorção, uma vez que o sistema que simulou a absorção não originou frequência nessa faixa. Os sistemas PdH<sub>2</sub> e Pd<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, provavelmente, não apresentaram frequências nessa faixa devido ao pequeno número de átomos de paládio no cluster, mostrando que a eficiência em simular os processos aqui estudados aumenta, à medida que o tamanho do cluster aumenta.

É importante destacar que os pesquisadores divergem sobre a que modo vibracional as frequências 815 e 823 cm<sup>-1</sup> estão associadas, sendo que a primeira foi atribuída ao modo *bending* e a segunda ao modo *stretching*. Nossos resultados apontam uma convergência nas atribuições realizadas pelos pesquisadores, pois a frequência em 803 cm<sup>-1</sup> está associada ao modo vibracional *bending* simétrico Pd-H, enquanto que a frequência em 812 cm<sup>-1</sup> está associada ao *stretching* simétrico Pd-H. Desta forma, podemos inferir que, provavelmente, a

intensidade do pico muito característico associada a esse modo vibracional no espectro experimental (Fig. 19) é gerada pela contribuição de cada um desses modos vibracionais.

As frequências na faixa de 916 até 1000 cm<sup>-1</sup> de acordo com nossos resultados estão associadas exclusivamente aos modos vibracionais de hidrogênio absorvido em paládio no sítio octaédrico, uma vez que foram obtidas as frequências 998 e 1000 cm<sup>-1</sup>, como pode-se observar na Tabela 9. Deste modo, os nossos resultados sugerem que existem dois picos característicos no espectro experimental (Fig. 19) associados ao átomo de hidrogênio no sítio octaédrico, com as frequências de 594 cm<sup>-1</sup> e na faixa de 916 até 1000 cm<sup>-1</sup>.

Destaca-se que, embora os valores 1026 e 1117 cm<sup>-1</sup> obtidos a partir dos sistemas PdH<sub>2</sub> e Pd<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, respectivamente, sejam próximos das frequências em torno de 1000 cm<sup>-1</sup>, eles não podem ser associados à adsorção, pois o modo vibracional obtido no cálculo foi do tipo *bending* simétrico Pd-H, isto é, o mesmo modo vibracional obtido em torno de 800 cm<sup>-1</sup> com cluster maiores simulando a adsorção. Sendo assim, provavelmente, os valores 1026 e 1117 cm<sup>-1</sup> estão associados à adsorção, contudo o tamanho do cluster pode ter influenciado no valor dessas frequências, resultando em valores maiores.

Na Figura 19, verifica-se um pico com baixa intensidade na faixa de 1300 cm<sup>-1</sup> indicado pelas setas nos espectros experimentais obtidos por diferentes técnicas. Os pesquisadores Ellis e Morin que obtiveram a frequência em 1290 cm<sup>-1</sup> (Fig. 19c) são os únicos que fazem atribuição a esse pico, associando-o a uma possível contaminação<sup>34</sup>. Os demais pesquisadores como Conrad e colaboradores<sup>33</sup>, que obtiveram a frequência em 1371 cm<sup>-1</sup> (Fig. 19a) e Nicol com colaboradores<sup>32,75</sup>, que obtiveram a frequência em 1370 cm<sup>-1</sup> (Fig. 19b), não comentam sobre esse modo vibracional presente no espectro experimental. Todos esses resultados experimentais foram obtidos por meio das técnicas IINS e HREELS. Além do mais, Fernández-Torres e colaboradores<sup>76</sup> obtiveram por meio da técnica IETS um pico característico em 0,2 V (-0,2 V), que pode ser associado a frequência na faixa de 1300 cm<sup>-1</sup>, contudo eles não comentaram sobre esse modo vibracional. Nesse sentido, sugere-se que o modo vibracional em torno de 1300 cm<sup>-1</sup> obtido por três técnicas experimentais diferentes possivelmente pode não ser uma contaminação e não pode ser ignorada.

De acordo com os nossos resultados, o pico em torno de 1300 cm<sup>-1</sup> é muito importante, uma vez que ele foi identificado na maioria dos sistemas que foram simulados, com frequências em 1306, 1386 e 1314 cm<sup>-1</sup> para os sistemas Pd<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, Pd<sub>5</sub>H<sub>2</sub> e Pd<sub>14</sub>H<sub>2</sub>, respectivamente. A análise dessas frequências resultou na sua atribuição em um modo vibracional do tipo *stretching* da ligação Pd-H, sendo que essas frequências não tinham ainda

sido identificadas ou associadas a nenhum modo vibracional anteriormente, pois os trabalhos experimentais ou não comentam sobre esse pico ou o atribuem à impurezas.

Deste modo, considerando que as frequências calculadas estão em concordância com os valores experimentais em torno 1300, sugere-se que estas frequências possam estar associadas ao estado inclinado pré-dissociativo, uma vez que foi possível a identificação dessa frequência nos estados inclinados dos sistemas  $Pd_2H_2$ ,  $Pd_5H_2$  e  $Pd_{14}H_2$ . Este fato é muito relevante, uma vez que em trabalhos anteriores foram sugeridos, apenas, a existência do estado inclinado, contudo, neste trabalho foi possível identificar frequências vibracionais, ou seja, um passo importante para a confirmação da existência desse estado. No entanto, a fim de identificar o estado pré-dissociativo inclinado ainda são necessárias simulações com clusters maiores, com outros sítios e planos cristalográficos, analisando assim diferentes possibilidades de adsorção.

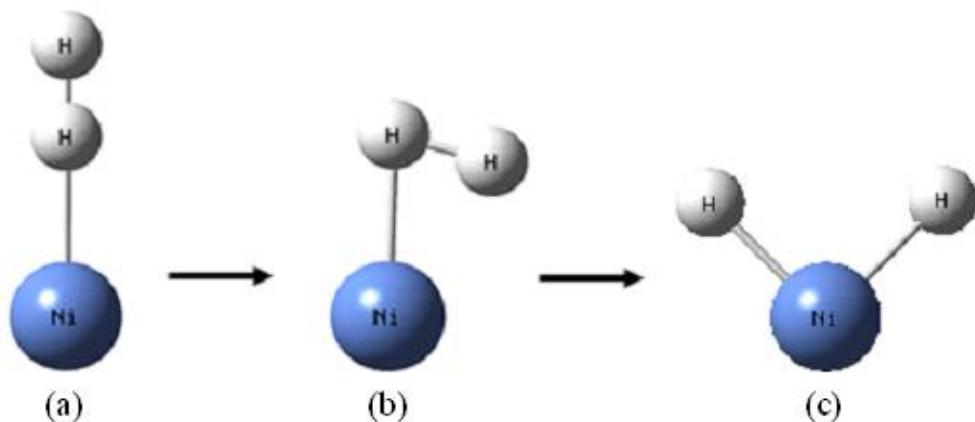
## 4.2 Níquel

Neste tópico serão apresentados os resultados da simulação do processo de adsorção de  $H_2$  em níquel, uma vez que ele também é muito utilizado nas reações de catálise heterogênea. Nesta simulação foram utilizados modelos de cluster com um e dois átomos desse metal. No cluster com dois átomos de níquel foram utilizados uma distância Ni-Ni de 2,492 Å referente à distância entre o átomo do centro e o do vértice da aresta. Esta distância é derivada do parâmetro de rede experimental<sup>70</sup> do metal níquel (3,524 Å), utilizando a mesma interpretação que foi usada com o paládio, uma vez que ambos apresentam estrutura CFC e o plano e sítio de adsorção também foram os mesmos, ou seja, o plano (100) e sítio *on top*.

A energia de adsorção ( $E_{ads}$ ) de hidrogênio em níquel foi obtida de acordo com a equação 2, sendo que ela foi ajustada para fornecer a energia de adsorção por mol de H, dividindo o resultado fornecido pela equação por 2.

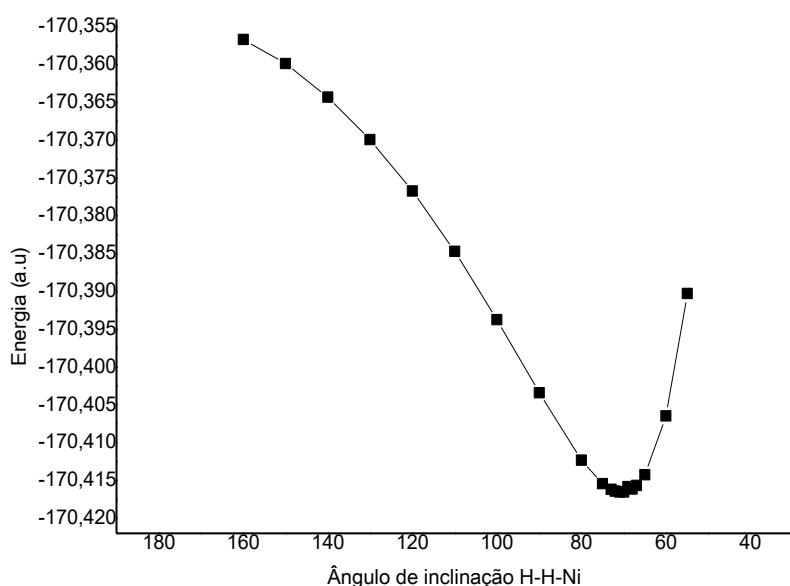
### 4.2.1 $NiH_2$

Inicialmente foi simulada a adsorção da molécula de hidrogênio em um átomo de níquel com a finalidade de obter informações previas sobre o sistema, direcionando os cálculos posteriores, o que evita o desperdício computacional. Em relação ao processo de adsorção, no momento inicial, a molécula de  $H_2$  se aproxima do níquel numa configuração perpendicular, em seguida evolui para um estado inclinado de menor energia, conforme mostra a Figura 20.



**Figura 20.** Estado (a) perpendicular, (b) inclinado e (c) dissociado do sistema NiH<sub>2</sub>.

Na Figura 21 são apresentados os gráficos da energia em função da inclinação da molécula H<sub>2</sub> em relação à superfície de níquel. As curvas foram obtidas por meio de cálculos utilizando a base LanL2DZ para o metal e a base cc-pVDZ para o hidrogênio.



**Figura 21.** Gráfico da energia versus a inclinação de H<sub>2</sub> em relação à superfície de Ni.

A análise do gráfico da Figura 21 permite verificar que existe um estado de menor energia quando a molécula atinge uma configuração inclinada com um ângulo de inclinação igual a 20° (Tab. 11).

**Tabela 11.** Parâmetros dos estados perpendicular e inclinado do sistema NiH<sub>2</sub>

Estado	Ângulo	Ângulo	Ângulo	d(H-H)	Freq. (H-H)	d(Ni-H1)
	$\phi$	$\alpha$	$\theta$	(Å)	(cm <sup>-1</sup> )	(Å)
Perpendicular	90 °	180 °	90°	0,757	4369	1,594
Inclinado	90 °	70 °	20 °	0,984	2281	1,452

Os comprimentos de ligação fornecidos na Tabela 11 sugerem que a ligação H-H se enfraqueceu após a inclinação ( $0,757 \text{ \AA} \rightarrow 0,984 \text{ \AA}$ ). O fortalecimento da ligação Ni-H1 ( $1,594 \text{ \AA} \rightarrow 1,452 \text{ \AA}$ ) e a configuração inclinada com o átomo H2 mais próximo da superfície contribuíram para o enfraquecimento de H-H. O comprimento de ligação H-H ( $0,984 \text{ \AA}$ ) não é significativamente maior do que o valor experimental na molécula livre, isso indica que a molécula na configuração inclinada ainda não se dissociou.

Em relação às frequências obtidas, percebe-se que quando a molécula se aproxima da superfície na orientação perpendicular, ocorre um pequeno enfraquecimento da ligação H-H, isso é indicado pela diminuição da frequência dessa ligação em relação ao valor da molécula livre ( $4370 \text{ cm}^{-1}$ ), conforme mostrado na Tabela 11. A frequência H-H ( $2281 \text{ cm}^{-1}$ ) calculada no estado inclinado condiz com frequências de um estado pré-dissociativo, uma vez que esse valor é próximo do obtido para a ligação H-H no sistema PdH<sub>2</sub> ( $2823 \text{ cm}^{-1}$ ).

As energias de adsorção mostradas na Tabela 12 foram determinadas para 1 mol de átomos de H. Verifica-se que em todos os cálculos realizados, a formação tanto do estado perpendicular, quanto do inclinado são favoráveis energeticamente. Os valores de  $E_{\text{ads}}$  obtidos estão em razoável concordância tanto com o valor teórico de  $13,16 \text{ Kcal/mol}^{40}$  obtido por Venkataraman e colaboradores por meio do método DFT com funcional BP86 para adsorção de H<sub>2</sub> em clusters com cinco átomos de Ni, quanto com os valores experimentais de  $11,5 \text{ kcal/mol}^{77}$  e  $10,75 \text{ kcal/mol}^{78}$ .

**Tabela 12.** Energia de adsorção dos estados perpendicular e inclinado do sistema NiH<sub>2</sub>

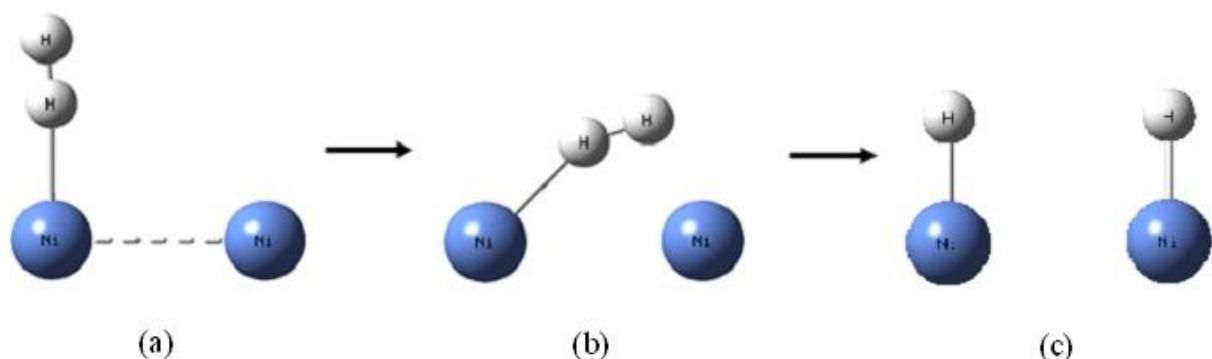
Energia (Kcal/mol de H)			
Estado	Calculada	Teórica	Experimental
Perpendicular	0,01	$13,16^{40}$	$11,50^{77}; 10,75^{78}$
Inclinado	16,12		

No caso do estado perpendicular, verifica-se que ele é menos estável do que o estado inclinado, indicando que provavelmente, o sistema perpendicular irá evoluir para um estado inclinado mais estável com maior  $E_{ads}$ . Contudo, o resultado obtido para o estado perpendicular foi bastante distante da energia do estado inclinado, mesmo assim verifica-se que o comportamento se mantém, ou seja, o sistema tende a caminhar para o estado inclinado de maior energia de adsorção.

O cluster com um átomo de níquel mostrou uma eficiência na simulação do processo de adsorção de  $H_2$  em Ni. Além do mais, o comportamento desse processo foi semelhante ao que ocorre com a adsorção da molécula de  $H_2$  em superfície de paládio. Todavia, ainda é necessário realizar simulações com clusters maiores a fim de obter mais informações sobre o processo.

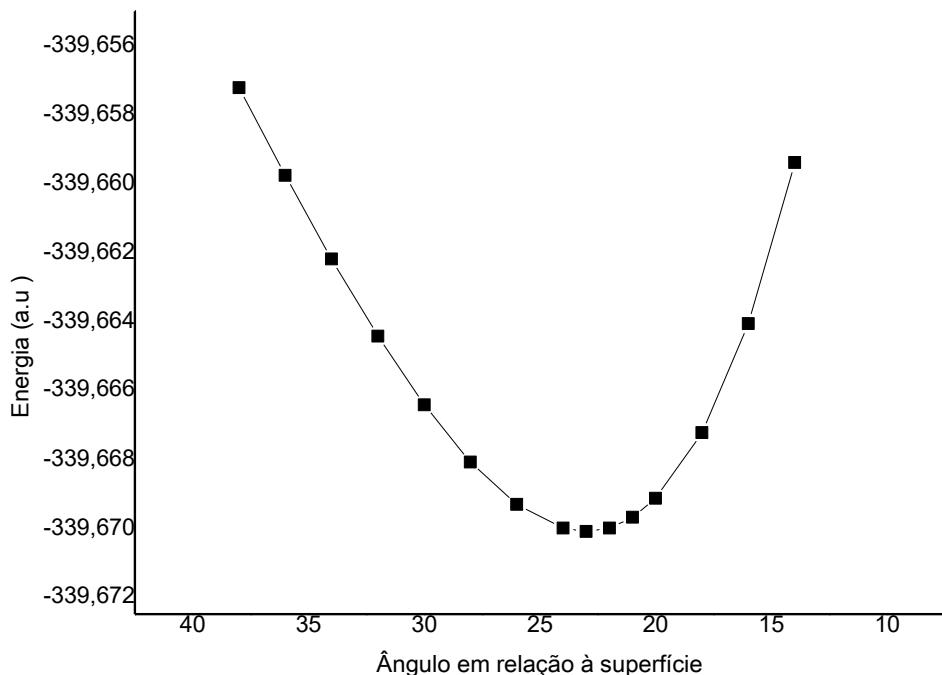
#### 4.2.2 $Ni_2H_2$

A adsorção da molécula de  $H_2$  na superfície de níquel também foi simulado por um modelo de cluster com dois átomos desse metal, o qual é apresentado na Figura 22. Esta figura mostra a orientação de  $H_2$  em relação à superfície  $Ni_2$  para os estados perpendicular e inclinado, bem como, o estado dissociado.



**Figura 22.** Estado (a) perpendicular, (b) inclinado e (c) dissociado do sistema  $Ni_2H_2$ .

A Figura 23 mostra o gráfico da curva de energia para a orientação da molécula de  $H_2$  em relação à superfície de  $Ni_2$ . Observa-se um mínimo de energia originado após a inclinação da molécula, ou seja, neste mínimo a molécula de hidrogênio encontra-se num estado de configuração inclinada.



**Figura 23.** Gráfico da energia versus a inclinação de  $\text{H}_2$  em relação à superfície  $\text{Ni}_2$ .

O estado inclinado de menor energia apresentou os ângulos  $\phi = 46^\circ$  e  $\alpha = 154^\circ$ , os quais combinados formam o ângulo  $\theta = 20^\circ$ , conforme está indicado na Tabela 13.

**Tabela 13.** Parâmetros dos estados perpendicular e inclinado do sistema  $\text{Ni}_2\text{H}_2$

Estado	Ângulo $\phi$	Ângulo $\alpha$	Ângulo $\theta$	d(H-H) (Å)	Freq. (H-H) (cm <sup>-1</sup> )	d(Ni-H1) (Å)
Perpendicular	90 °	180 °	90°	0,783	3888	1,652
Inclinado	40°	163°	23°	1,067	951	1,507

A análise dos comprimentos de ligação fornecidos na Tabela 13, sugere que ocorreu um enfraquecimento da ligação H-H ( $0,783 \text{ \AA} \rightarrow 1,067 \text{ \AA}$ ). Além do mais, pode-se inferir que não ocorreu uma dissociação da molécula  $\text{H}_2$ , pois a ligação H-H no estado inclinado não é significativamente maior do que o valor experimental de  $\text{H}_2$  livre, resultando em um estado pré-dissociativo. No que se refere às frequências vibracionais dessa ligação, constata-se que tanto após a aproximação perpendicular de  $\text{H}_2$  em relação à superfície, quanto a sua inclinação resultaram numa diminuição da frequência H-H em relação à molécula livre. Em relação à ligação Pd-H, percebe-se o seu fortalecimento quando ocorre a inclinação ( $1,652 \text{ \AA} \rightarrow 1,507 \text{ \AA}$ ).

As energias de adsorção dos sistemas Ni<sub>2</sub>H<sub>2</sub> estão apresentadas na Tabela 13. Pela análise dos valores verifica-se que a adsorção inicial perpendicular não é favorável, visto que a energia de adsorção foi negativa (-3,90 kcal/mol de H). No entanto, a inclinação é favorável energeticamente, pois ocorre uma liberação de energia, resultando numa E<sub>ads</sub> = 9,52 kcal/mol de H, que está em razoável concordância com o valor experimental (11,5 Kcal/mol de H)<sup>77</sup> e também com o valor calculado por Venkataraman e colaboradores<sup>40</sup>.

**Tabela 14.** Energia de adsorção dos estados perpendicular e inclinado do sistema Ni<sub>2</sub>H<sub>2</sub>

Energia (Kcal/mol de H)			
Estado	Calculada	Teórica	Experimental
Perpendicular	-3,90	13,16 <sup>40</sup>	11,50 <sup>77</sup> ; 10,75 <sup>78</sup>
Inclinado	9,52		

A simulação da adsorção de H<sub>2</sub> em níquel por meio de cálculos com as bases LanL2DZ, utilizando cluster com um e dois átomos de níquel apresentou um comportamento semelhante ao encontrado na simulação de H<sub>2</sub> adsorvido em átomo de paládio. Neste sentido, os resultados apresentados neste tópico serão analisados e discutidos à luz da RVB no capítulo 5.

Embora os resultados obtidos na simulação da adsorção de H<sub>2</sub> em níquel apresentaram um comportamento semelhante aos obtidos para adsorção em paládio, pode-se inferir que existe uma necessidade de refinar os resultados aqui obtidos. Isso pode ser realizado com clusters maiores, utilizando a base LanL2DZ com um número maior de funções, tais como LanL2TZ ou LanL2QZ, uma vez que segundo os pesquisadores Hay e Wadt<sup>64</sup> o ECP LanL2 deve ser mais eficiente que o ECP Lanl1 para simular os sistemas aqui estudados. Outra estratégia seria simular esses sistemas com outros conjuntos de base.

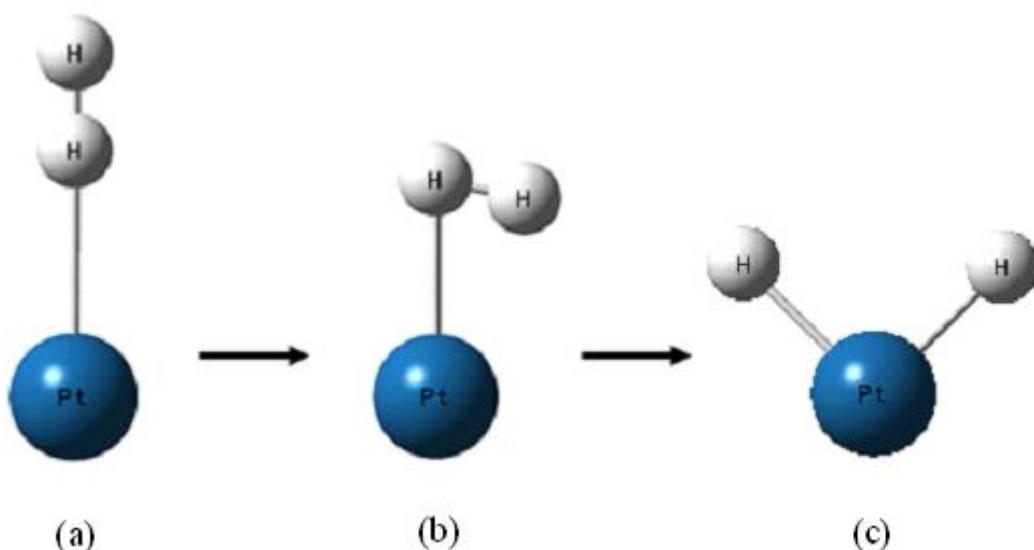
#### 4.3 Platina

O processo de adsorção de H<sub>2</sub> em platina também foi simulado utilizando clusters com um e dois átomos do metal. A partir da análise dos dados obtidos foi possível verificar como ocorre a adsorção de H<sub>2</sub> em Pt e apontar as possíveis semelhanças existentes entre os estados que estão envolvidos no processo de adsorção de H<sub>2</sub> em platina, níquel e paládio.

O cluster de platina foi construído com estrutura CFC, utilizando o parâmetro de rede experimental<sup>70</sup> com valor de 3,923 Å. A partir deste valor e considerando o plano (100) e sítio de adsorção *on top*, assim como, em níquel e paládio, foi utilizado para o cluster Pt<sub>2</sub> a distância de 2,774 Å, sendo a distância entre o átomo do centro e o do vértice na célula unitária.

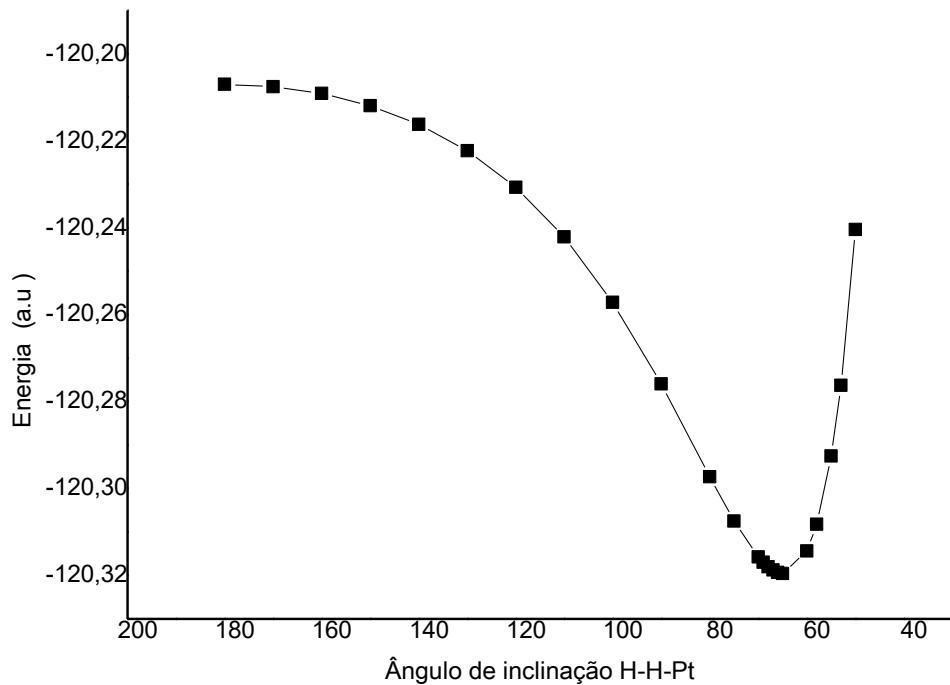
#### 4.3.1 PtH<sub>2</sub>

Foi realizada a adsorção de H<sub>2</sub> em um átomo de platina a fim de obter informações prévias sobre o processo para direcionar os cálculos e evitar o desperdício computacional. A Figura 24 ilustra o arranjo espacial da molécula de H<sub>2</sub> na superfície de platina, em que a molécula se aproxima do metal numa configuração perpendicular, passa para uma configuração inclinada e posteriormente se dissocia.



**Figura 24.** Estado (a) perpendicular, (b) inclinado e (c) dissociado do sistema PtH<sub>2</sub>.

O gráfico apresentado na Figura 25 mostra os valores de energia para diferentes orientações da molécula de H<sub>2</sub> em relação à superfície de platina. O gráfico foi obtido por meio de cálculos com a base Lanl2DZ para a platina e a base ccpVDZ para o átomo de hidrogênio.



**Figura 25.** Gráfico da energia versus a inclinação de  $\text{H}_2$  em relação à superfície Pt.

No gráfico da Figura 25, observa-se um mínimo de energia bem definido em que um estado inclinado apresenta a menor energia. Isso indica que, assim como ocorre na simulação com paládio e níquel, a molécula  $\text{H}_2$  se aproxima da platina numa configuração perpendicular e depois se inclina até um estado de menor energia. Os parâmetros obtidos com os estados perpendicular e inclinado do sistema  $\text{PtH}_2$  representados na Figura 24 são apresentados na Tabela 15.

**Tabela 15.** Parâmetros dos estados perpendicular e inclinado do sistema  $\text{PtH}_2$

Estado	Ângulo	Ângulo	Ângulo	d(H-H)	Freq. (H-H)	d(Pt-H1)
	$\phi$	$\alpha$	$\theta$	(Å)	(cm <sup>-1</sup> )	(Å)
Perpendicular	90 °	180 °	90°	0,806	3567	1,678
Inclinado	90°	65°	25°	1,334	441	1,470

Pela análise dos dados da Tabela 15, percebe-se que o sistema evoluiu, a partir do estado perpendicular, para um estado inclinado com ângulo de inclinação  $\theta = 25^\circ$ . Além do mais, verifica-se que ocorreu um aumento da ligação H-H ( $0,806 \text{ \AA} \rightarrow 1,334 \text{ \AA}$ ), ou seja, esta ligação se enfraqueceu. Diferentemente das ligações obtidas para outros estados aqui estudados, o comprimento de  $1,334 \text{ \AA}$  é significativamente maior do que na molécula  $\text{H}_2$  livre,

o que pode indicar que, nesse caso, a molécula já se dissociou. Todavia, esse sistema apresentou uma frequência vibracional H-H igual a  $441\text{ cm}^{-1}$ , logo podemos inferir que esse estado não é dissociado, e sim um estado inclinado que antecede a dissociação, mesmo com um comprimento de ligação maior do que encontrado nos outros casos. Em relação à ligação Pt-H ocorreu uma diminuição significativa no comprimento da ligação ( $1,678\text{ \AA} \rightarrow 1,510\text{ \AA}$ ), indicando o fortalecimento da interação entre o átomo de H e a superfície metálica.

A tabela 16 apresenta os resultados das energias de adsorção do sistema  $\text{PtH}_2$  que estão organizados com alguns valores experimentais e teóricos encontrados na literatura.

**Tabela 16.** Energia de adsorção dos estados perpendicular e inclinado do sistema  $\text{PtH}_2$

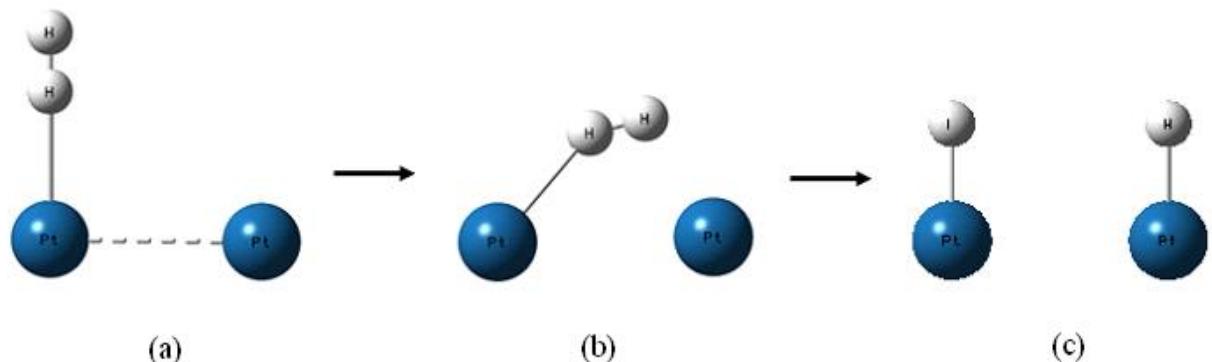
Energia (Kcal/mol de $\text{H}_2$ )			
Estado	Calculado	Teórica	Experimental
Perpendicular	11,60	40,00 <sup>80</sup>	9,50 <sup>79</sup>
Inclinado	56,10		

Os valores de energia de adsorção encontrados indicam que a formação dos estados perpendicular e inclinado é favorável energeticamente, sobretudo para o estado inclinado que possui  $E_{\text{ads}}$  maior, indicando processos mais exotérmicos. A  $E_{\text{ads}}$  obtida (56,10 Kcal/mol) para o estado inclinado, embora seja próxima do valor calculado (40 Kcal/mol) por Nakatsuji e colaboradores<sup>80</sup> através do método Hartree-Fock (HF), ainda ficou bem distante do valor experimental.

Embora o cluster com apenas um átomo tenha possibilitado informações importantes sobre a adsorção de  $\text{H}_2$  em platina, ainda é necessário realizar cálculos simulando a adsorção em cluster maiores. Neste sentido, será apresentado no próximo tópico os resultados obtidos com cluster de dois átomos de Pt.

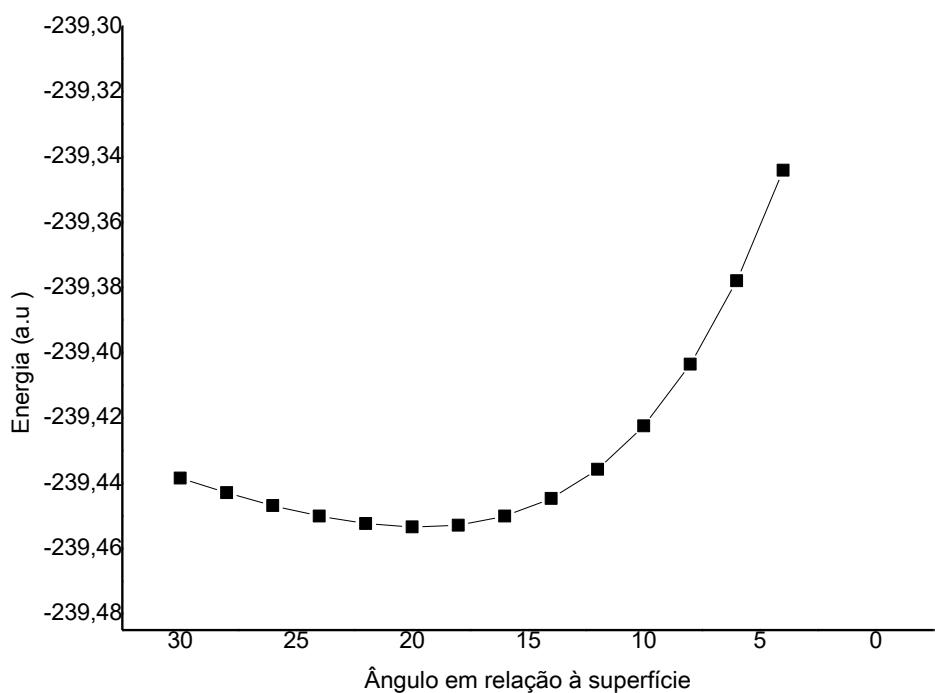
#### 4.3.2 $\text{Pt}_2\text{H}_2$

A Figura 26 apresenta a orientação perpendicular e inclinado de  $\text{H}_2$  em relação à superfície de platina representada com um modelo de cluster com dois átomos do metal. Além do mais, a Figura 26 também apresenta o estado dissociado para o sistema  $\text{Pt}_2\text{H}_2$ .



**Figura 26.** Estado (a) perpendicular, (b) inclinado e (c) dissociado do sistema Pt<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.

A Figura 27 mostra o gráfico da curva de energia para a orientação da molécula H<sub>2</sub> em relação à superfície de Pt obtido com a base LanL2DZ. Neste gráfico, verifica-se um mínimo de energia, o qual pode ser associado ao estado inclinado de menor energia para o sistema Pt<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.



**Figura 27.** Gráfico da energia versus a inclinação de H<sub>2</sub> em relação à superfície de Pt<sub>2</sub>.

Os ângulos  $\phi$  e  $\alpha$ , que combinados fornecem o ângulo  $\theta$ , obtidos para o sistema Pt<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, durante a inclinação são apresentados na Tabela 17. O ângulo  $\theta = 20^\circ$  está próximo dos valores apresentados no estado inclinado para os sistemas Pd<sub>2</sub>H<sub>2</sub> e Ni<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.

**Tabela 17.** Parâmetros dos estados perpendicular e inclinado do sistema Pt<sub>2</sub>H<sub>2</sub>

Estado	Ângulo	Ângulo	Ângulo	d(H-H)	Freq. (H-H)	d(Pt-H1)
	ϕ	α	θ	(Å)	(cm <sup>-1</sup> )	(Å)
Perpendicular	90°	180°	90°	0,800	3621	1,792
Inclinado	41°	159°	20°	1,330	763	1,576

A Tabela 17 também apresenta as distâncias das ligações H-H e Pt-H para o estado perpendicular e inclinado. O resultado do sistema Pt<sub>2</sub>H<sub>2</sub> mostra que ocorreu um aumento significativo do comprimento da ligação H-H (0,800 Å → 1,330 Å), indicando que ocorreu um enfraquecimento significativo dessa ligação. Em relação à ligação Pt-H, verificou-se que ocorreu uma redução no seu comprimento (1,792 Å → 1,576 Å), o que indica um fortalecimento dessa ligação. O mesmo comportamento foi observado para os sistemas Pd<sub>2</sub>H<sub>2</sub> e Ni<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.

Embora na passagem do estado perpendicular para o estado inclinado tenha ocorrido uma grande variação da ligação H-H, não se pode dizer que ocorreu uma dissociação, visto que o sistema apresentou uma frequência vibracional H-H (763 cm<sup>-1</sup>). Deste modo, podemos dizer que a molécula ainda não se dissociou e que o estado inclinado obtido é pré-dissociativo.

A Tabela 18 mostra as energias de adsorção para os sistemas Pt<sub>2</sub>H<sub>2</sub> simulados. Os valores de energia indicam que tanto a aproximação perpendicular, quanto a inclinação da molécula são favoráveis energeticamente, principalmente, para o estado inclinado, o qual apresentou valor maior de energia. No caso do estado inclinado, a energia de adsorção (58,79 kcal/mol) calculada foi maior que o valor experimental e teórico que foi calculado com o método CASSCF (do inglês, *CASSCF - Complete Active Space Self-Consistent Field*) por Nakatsuji e colaboradores<sup>80</sup>. Contudo, é importante destacar que a análise das E<sub>ads</sub> sugere que o estado perpendicular vai evoluir para um estado inclinado pré-dissociativo mais estável.

**Tabela 18.** Energia de adsorção dos estados perpendicular e inclinado do sistema Pt<sub>2</sub>H<sub>2</sub>

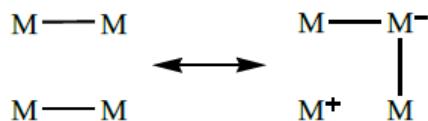
Energia (Kcal/mol de H <sub>2</sub> )			
Estado	Calculada	Teórica	Experimental
Perpendicular	5,96	12,00 <sup>80</sup>	9,50 <sup>79</sup>
Inclinado	58,79		

A simulação do processo de adsorção de H<sub>2</sub> em Pt foi realizada de maneira eficiente, contudo é necessário a realização de mais cálculos, visto que a platina, diferentemente do níquel, possui orbitais do tipo *f*, então é interessante realizar cálculos com a base LanL2DZ(f) e LanL2TZ(f) que inclui além do ECP LanL2, a função de polarização do tipo *f*, que vêm apresentando bons resultados na simulação de sistema com platina<sup>81,82</sup>. Além disso, a utilização de clusters maiores também se faz necessário.

Considerando que o comportamento da simulação de H<sub>2</sub> em platina foi semelhante ao observado para níquel e paládio, os resultados aqui obtidos para a platina também serão analisados e discutidos à luz da RVB no próximo capítulo.

## 5. MODELO RVB DE ADSORÇÃO EM METAIS

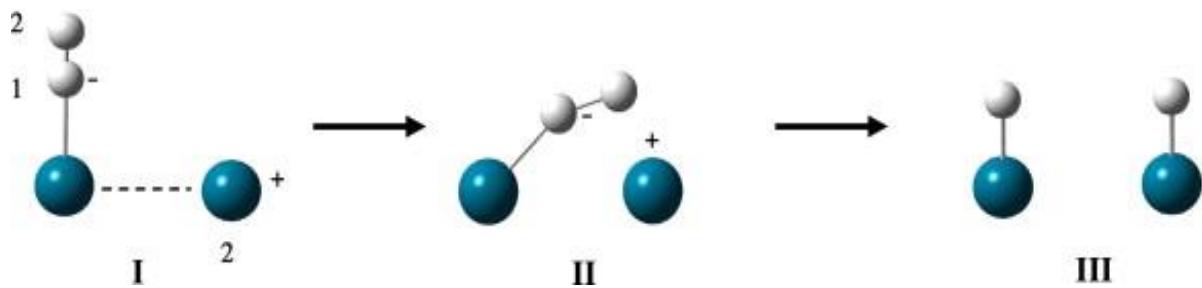
A RVB (Resonating Valence Bond), teoria desenvolvida por Linus Pauling<sup>21</sup>, considera a ligação metálica como sendo uma ligação covalente normal, utilizando o conceito de orbital metálico. A ideia conceitual de orbital metálico possibilita a explicação do movimento dos elétrons dentro da estrutura de um cristal através da ressonância não-sincronizada da ligação de valência, isto é, movimento não-sincronizado das ligações covalentes entre os átomos do sistema. Neste sentido, o orbital metálico é um orbital desocupado que pode receber a ligação. O papel do orbital metálico e o movimento não-sincronizado da ligação podem ser exemplificados pelo esquema de estrutura de ressonância apresentado na Figura 28.



**Figura 28.** Ressonância não sincronizada de um sistema metálico.

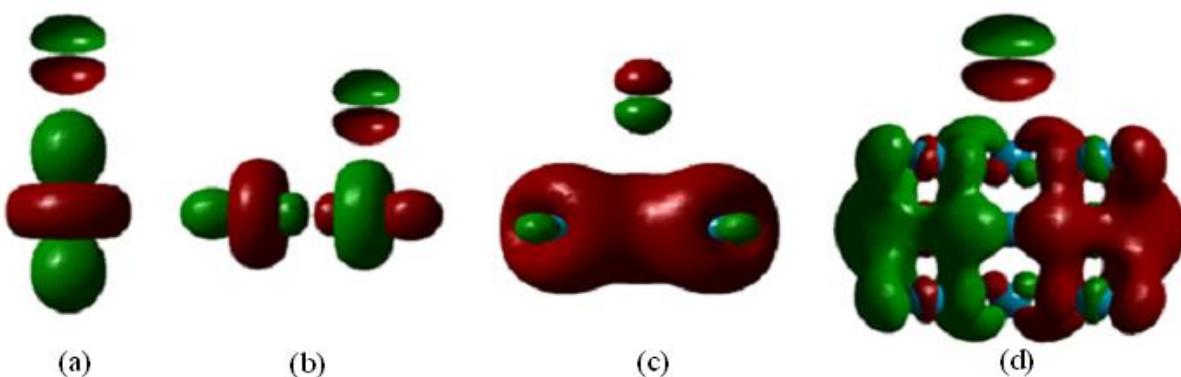
Na Figura 28, o esquema mostra o movimento da ligação entre os átomos metálicos, resultando numa transferência de elétrons entre esses átomos, mas também surgem cargas nos átomos metálicos, uma vez que o movimento foi não sincronizado. Posteriormente, ocorre um segundo movimento da ligação química, restabelecendo a neutralidade. O exemplo simples apresentado na Figura 28 explica a ideia da RVB, bem como, a sua eficiência em explicar o movimento eletrônico dentro de uma estrutura metálica. Destaca-se a importância do orbital metálico que possibilita o movimento não sincronizado da ligação.

Esta teoria tem sido aplicada com sucesso em vários campos de pesquisa, como supercondutividade, magnetismo, carcinogênese química e interação de moléculas com superfície metálica<sup>20,22,23,83-85</sup>. O mecanismo RVB (Fig. 29) que explica o processo de adsorção de H<sub>2</sub> em paládio foi descrito por Ferreira e Pavão<sup>20</sup>.



**Figura 29.** Mecanismo RVB de adsorção de H<sub>2</sub> em Pd (figura extraída da Ref. 20).

Na Figura 29 está representado o mecanismo RVB, em que inicialmente a molécula de H<sub>2</sub> se aproxima da superfície metálica por meio de uma orientação perpendicular. Em seguida, a ligação Pd-Pd é transferida para o átomo H1 (átomo mais próximo da superfície), formando uma ligação entre a molécula e a superfície. Esta nova ligação vai ocupar o orbital  $\sigma^*$  vazio (orbital metálico) da molécula H<sub>2</sub>, o que enfraquece a ligação H-H. O orbital  $\sigma^*$  é o LUMO (do inglês, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) da molécula H<sub>2</sub> e está distribuído com maior intensidade na extremidade da molécula (Fig. 30). Isso fortalece a ideia de que a orientação perpendicular é mais favorável do que uma orientação paralela, no que se refere à interação entre H<sub>2</sub> e a superfície, uma vez que favorece a sobreposição dos orbitais envolvidos na formação da nova ligação.



**Figura 30.** Distribuição do orbitais HOMO dos sistemas (a) Pd, (b) Pd<sub>2</sub>, (c) Pd<sub>5</sub>, (d) Pd<sub>14</sub> e LUMO da molécula H<sub>2</sub>.

Na segunda etapa, a molécula H<sub>2</sub> adquire uma configuração inclinada em relação à superfície, resultando na transferência da ligação H-H para o átomo Pd2, o que forma uma nova ligação entre os átomos H2 e Pd2. Em resumo, o mecanismo RVB de adsorção ocorre em duas etapas de transferência eletrônica, a primeira sendo da superfície para a molécula e depois da molécula para a superfície.

## 5.1 Paládio

A Tabela 19 apresenta as cargas NBO calculadas para os estados perpendicular, inclinado e dissociado do sistema PdH<sub>2</sub>.

**Tabela 19.** Cargas NBO dos átomos no sistema PdH<sub>2</sub>

Estado	Ângulo ( $\theta$ )	qPd	qH1	qH2
Perpendicular	90°	0,045	-0,093	0,047
Inclinado	15 °	0,048	-0,024	-0,024
Dissociado	0 °	0,025	-0,013	-0,013

À medida que a molécula se aproxima da superfície metálica na posição perpendicular, o Pd adquire uma carga positiva ( $q = +0,045$ ) devido à transferência de carga negativa da superfície para a molécula, por isso H1 (hidrogênio mais próximo da superfície) adquire uma carga negativa ( $q = -0,093$ ). Após a inclinação da molécula, o H1 fica menos negativo ( $-0,093 \rightarrow -0,024$ ) e o H2 fica menos positivo, pois a inclinação provoca a transferência de carga negativa da molécula para a superfície, conforme sugere o mecanismo RVB. Contudo, a transferência da ligação H1-H2 da molécula para a superfície, apenas, se completa na etapa final do processo, que é a dissociação molecular. Neste estado H1 e H2 ficam menos negativos ( $-0,024 \rightarrow -0,013$ ).

As cargas NBO calculadas para os estados perpendicular, inclinado e dissociado do sistema Pd<sub>2</sub>H<sub>2</sub> estão apresentadas na Tabela 20.

**Tabela 20.** Cargas NBO dos átomos no sistema Pd<sub>2</sub>H<sub>2</sub>

Estado	Ângulo ( $\theta$ )	qPd1	qPd2	qH1	qH2
Perpendicular	90°	0,026	0,018	-0,102	0,058
Inclinado	19°	0,039	0,042	-0,095	0,014
Dissociado	0°	-0,014	-0,014	0,014	0,014

Na primeira etapa do mecanismo de adsorção, a molécula se aproxima perpendicularmente da superfície com dois átomos de paládio, resultando numa carga positiva ( $q = +0,018$ ) no átomo Pd2 (átomo mais afastado da molécula) e uma carga negativa ( $q = -0,102$ ) no átomo H1, pois ocorre uma transferência da ligação Pd-Pd formando a ligação Pd-H1. Após a inclinação, o átomo H1 fica menos negativo ( $-0,102 \rightarrow -0,095$ ), uma vez que a

inclinação aproxima a molécula da superfície. Dessa forma, o estado inclinado possibilita que ocorra a transferência de carga negativa da molécula para a superfície, por meio da transferência da ligação H<sub>1</sub>-H<sub>2</sub> para formar a ligação H<sub>2</sub>-Pd<sub>2</sub>. Assim, o átomo H<sub>1</sub> torna-se positivo (-0,095 → 0,014), enquanto que em Pd<sub>2</sub> adquire carga negativa (0,039 → -0,014). Com a nova ligação formada (H<sub>2</sub>-Pd<sub>2</sub>) o sistema atinge o estado dissociado (Figura 10c). Neste caso, os átomos de paládio ficam negativos, porque este metal é mais eletronegativo do que o hidrogênio.

O mecanismo de adsorção de H<sub>2</sub> em paládio simulado com o cluster Pd<sub>5</sub> é descrito a partir da análise das cargas NBO apresentada na Tabela 21, na qual fornece as cargas dos átomos nos estados perpendicular, inclinado e dissociado do sistema Pd<sub>5</sub>H<sub>2</sub>.

**Tabela 21.** Cargas NBO dos átomos no sistema Pd<sub>5</sub>H<sub>2</sub>

Estado	Ângulo ( $\theta$ )	qPd <sub>(centro)</sub>	qPd <sub>(vértice)</sub>	qH1	qH2
Perpendicular	90°	-0,292	0,080	-0,103	0,075
Inclinado	18°	-0,383	0,109	-0,045	0,045
Dissociado	0°	-0,489	0,040	0,082	0,024

A aproximação da molécula de H<sub>2</sub> em relação à superfície metálica (Pd<sub>5</sub>) resulta numa carga positiva no paládio do vértice (Pd<sub>(vértice)</sub>) igual a 0,080, enquanto que H<sub>1</sub> fica com carga negativa, devido à transferência da ligação Pd<sub>c</sub>-Pd<sub>v</sub>, formando a ligação entre Pd do centro e o hidrogênio mais próximo da superfície (Pdc-H1). Com a inclinação da molécula até um ângulo de 18°, H<sub>1</sub> perde carga negativa (-0,103 → -0,045), ou seja, ocorre uma transferência de carga negativa da molécula para a superfície, como sugere o mecanismo RVB. Em seguida, na última etapa ocorre a transferência da ligação H<sub>1</sub>-H<sub>2</sub> para formar a ligação H<sub>2</sub>-Pd<sub>(vértice)</sub>, na qual o estado dissociado é atingido. Neste estado, assim como ocorreu com o cluster Pd<sub>2</sub>, o Pd<sub>(centro)</sub> ficou negativo, pois o paládio é mais eletronegativo do que o hidrogênio.

Na Tabela 22 estão indicadas as cargas NBO dos estados perpendicular e inclinado do sistema Pd<sub>14</sub>H<sub>2</sub>. O símbolo Pd<sub>c</sub> indica o Pd do centro e Pd<sub>v</sub> indica Pd do vértice.

**Tabela 22.** Cargas NBO dos átomos no sistema Pd<sub>14</sub>H<sub>2</sub>

Estado	Ângulo ( $\theta$ )	qPd <sub>(centro)</sub>	qPd <sub>(vértice)</sub>	qH1	qH2
Perpendicular	90°	-0,478	0,248	-0,052	0,118
Inclinado	20°	-0,501	0,188	0,020	0,100
Dissociado	0°	-0,699	0,159	0,127	0,104

A análise das cargas atômicas do estado perpendicular no sistema Pd<sub>14</sub>H<sub>2</sub> (Tab. 22) indica que ocorre uma transferência da ligação Pd<sub>c</sub>-Pd<sub>v</sub> para formar a ligação Pd<sub>c</sub>-H1, o que resulta numa carga positiva ( $q = 0,248$ ) no átomo Pd<sub>v</sub> e uma carga negativa no átomo de hidrogênio H1 ( $q = -0,052$ ), conforme sugere o mecanismo RVB.

Quando a molécula se inclina em direção à superfície, H1 fica positivo ( $-0,052 \rightarrow 0,020$ ) e Pd<sub>v</sub> fica menos positivo (ganha carga negativa) ( $0,248 \rightarrow 0,188$ ), uma vez que ocorre uma transferência de carga da molécula para a superfície. Este sistema evolui para um estado dissociado quando a ligação H1-H2 é transferida para a superfície metálica, formando a ligação H2-Pd<sub>v</sub>. Assim, a carga de Pd<sub>v</sub> fica menos positiva ( $0,188 \rightarrow 0,159$ ), conforme sugere o mecanismo RVB.

Verifica-se que no estado inclinado dos sistemas PdH<sub>2</sub>, Pd<sub>2</sub>H<sub>2</sub> e Pd<sub>5</sub>H<sub>2</sub>, o paládio mais distante de H1 (Pd2 ou Pdv) fica mais positivo, quando na verdade o esperado era ele ficar menos positivo, pois a inclinação provoca uma transferência de carga negativa da molécula para a superfície, de acordo com o mecanismo RVB. No entanto, ao final do processo (estado dissociado), o metal (Pd2 ou Pdv) em que H2 se liga, fica menos positivo, indicando a transferência completa de carga negativa da molécula para a superfície, como sugere o mecanismo RVB. Com relação ao sistema Pd<sub>14</sub>H<sub>2</sub>, observa-se que as transferências de carga seguiram conforme sugere o mecanismo RVB, inclusive na etapa em que os clusters menores não apresentaram resultados satisfatórios.

Essas observações confirmam que os resultados obtidos neste trabalho sobre o processo de adsorção de hidrogênio em paládio podem ser descritos pelo mecanismo RVB e que o cluster com maior número de átomos simula melhor esse mecanismo. Sendo assim, dentre os modelos simulados para o paládio, o sistema Pd<sub>14</sub>H<sub>2</sub> foi o que melhor representou o mecanismo RVB de adsorção.

## 5.2 Níquel

A Tabela 23 apresenta as cargas calculadas para os estados perpendicular, inclinado e dissociado do sistema  $\text{NiH}_2$ , que nos permite analisar o mecanismo de adsorção de  $\text{H}_2$  em níquel.

**Tabela 23.** Cargas NBO dos átomos no sistema  $\text{NiH}_2$

Estado	Ângulo ( $\theta$ )	qNi	qH1	qH2
Perpendicular	90°	-0,050	-0,141	0,191
Inclinado	20°	0,061	-0,030	-0,031
Dissociado	0°	0,219	-0,115	-0,104

Na análise das cargas, verifica-se que H1 adquiriu carga negativa ( $q = -0,141$ ) e o Ni também ( $q = -0,050$ ), com a aproximação da molécula numa orientação perpendicular. O comportamento obtido para o níquel não está de acordo com o mecanismo RVB, visto que nesta etapa ocorre uma transferência de carga da superfície para a molécula. O comportamento do níquel também não foi o esperado após a inclinação da molécula, visto que ele adquiriu carga positiva, sendo que na verdade deveria ter ficado negativo, segundo o mecanismo RVB. Todavia, após a inclinação, o átomo H1 perde carga e fica menos negativo ( $q = -0,030$ ), comportamento este previsto pelo mecanismo RVB. Por fim, a ligação H-H foi transferida para a superfície, formando o estado dissociado no qual H1 e H2 adquiriram carga igual a -0,115 e -0,104, respectivamente. O modelo com um átomo de níquel não se mostrou eficiente em descrever o mecanismo de adsorção, provavelmente por apresenta um único átomo tornando-se, portanto, limitado.

No sistema  $\text{Ni}_2\text{H}_2$  verifica-se por meio da análise das cargas NBO (Tab. 24) que ao passo que a molécula se aproxima perpendicularmente da superfície de níquel, o átomo Ni2 apresenta o mesmo comportamento obtido com o níquel no sistema  $\text{NiH}_2$ , isto é, adquire carga negativa. Este comportamento não era o esperado, visto que deve ocorrer a transferência da ligação Ni-Ni para formar Ni-H1, de acordo com mecanismo RVB. No entanto, na formação dessa ligação o átomo H1 adquire carga negativa ( $q = -0,137$ ), conforme indica o mecanismo RVB.

**Tabela 24.** Cargas NBO dos átomos no sistema Ni<sub>2</sub>H<sub>2</sub>

Estado	Ângulo ( $\theta$ )	qNi1	qNi2	qH1	qH2
Perpendicular	90	0,011	-0,021	-0,137	0,045
Inclinado	23°	0,082	0,070	-0,148	-0,004
Dissociado	0°	0,116	0,116	-0,116	-0,116

Após a inclinação da molécula, percebe-se um comportamento ao contrário do que sugere o mecanismo RVB, em que o átomo H1 ficou mais negativo ( $q = -0,004$ ) e o Ni2 adquiriu carga positiva. Na última etapa ocorre a dissociação da molécula, resultando em um átomo H1 menos negativo ( $-0,148 \rightarrow -0,116$ ).

As cargas atômicas NBO para os sistemas com níquel mostrou que os modelos de clusters com 1 e 2 átomos do metal apresenta certa limitação, pois descreveu parcialmente o mecanismo RVB no processo de adsorção. O resultado obtido pode ser associado a alguns fatores que podem ter contribuído em conjunto ou isoladamente, como a menor eletronegatividade do níquel em relação ao hidrogênio, a limitação do tamanho do cluster, a limitação dos métodos de cálculos usados na simulação, dentre outros.

### 5.3 Platina

A Tabela 25 apresenta as cargas NBO dos átomos nos estados perpendicular, inclinado e dissociado do sistema PtH<sub>2</sub>.

**Tabela 25.** Cargas NBO dos átomos no sistema PtH<sub>2</sub>

Estado	Ângulo ( $\theta$ )	qPt	qH1	qH2
Perpendicular	90°	0,019	-0,161	0,141
Inclinado	25°	-0,164	0,083	0,081
Dissociado	0°	-0,143	0,072	0,072

Pela análise das cargas apresentadas na Tabela 25, verifica-se que quando a molécula de H<sub>2</sub> se aproxima perpendicularmente da superfície metálica, o átomo de platina adquire carga positiva ( $q = +0,019$ ), enquanto que H1 adquire carga negativa ( $q = -0,161$ ), ou seja, ocorre uma transferência de carga negativa da superfície para a molécula, conforme o mecanismo RBV. Com a inclinação da molécula, o átomo H1 fica positivo ( $q = +0,083$ ). Essa inclinação aproxima o átomo H2 da superfície favorecendo a transferência da ligação H1-H2

da molécula para o metal, com formação da ligação Pt-H2. Em seguida, esse sistema evolui para o estado dissociado.

Os cálculos realizados com o sistema  $\text{Pt}_2\text{H}_2$  resultaram em cargas atômicas NBO dos estados perpendicular, inclinado e dissociado, as quais são apresentadas na Tabela 26. A partir delas pode-se interpretar o mecanismo de adsorção de  $\text{H}_2$  em  $\text{Pt}_2$  a luz da teoria RVB.

**Tabela 26.** Cargas NBO dos átomos no sistema  $\text{Pt}_2\text{H}_2$

Estado	Ângulo ( $\theta$ )	qPt1	qPt2	qH1	qH2
Perpendicular	90°	0,036	-0,035	-0,146	0,144
Inclinado	20°	-0,019	-0,046	-0,037	0,102
Dissociado	0°	-0,080	-0,080	0,080	0,080

A aproximação da molécula  $\text{H}_2$  com orientação inicialmente perpendicular resulta numa carga negativa ( $q = -0,035$ ) no átomo Pt2 (átomo mais afastado da molécula), isso não era o esperado, ou seja, está em desconformidade com o mecanismo RVB, pois segundo ele a transferência da ligação Pt1-Pt2 para formar Pt1-H1 deveria resultar em Pt2 positivo. No entanto, H1 (hidrogênio mais próximo da superfície) adquire carga negativa ( $q = -0,146$ ) como esperado no mecanismo RVB. Na segunda etapa do processo ocorre à inclinação da molécula de hidrogênio, o que resulta no átomo H1 menos negativo ( $q = -0,037$ ), como indicado no mecanismo RVB. A dinâmica de cargas neste estado favorece uma posterior dissociação, sendo o final do processo.

Nesse último estado ocorre a transferência da ligação H-H para formar a ligação  $\text{Pt}_2\text{-H}_2$ , em que os átomos de platina adquirem carga negativa. Sobre esse ponto, destaca-se que nos clusters  $\text{Pd}_2$  e  $\text{Pt}_2$  os metais apresentaram carga negativa no estado dissociado, enquanto que no cluster  $\text{Ni}_2$  o metal apresentou carga positiva. Tal comportamento pode ser interpretado pela análise da eletronegatividade, ou seja, o níquel é menos eletronegativo do que o hidrogênio, portanto ele vai perder densidade eletrônica para o H, numa ligação covalente entre os dois átomos.

Ao fazer uma análise das cargas à luz da RVB verifica-se que a superfície metálica representada por apenas um átomo de platina não representa o modelo mais adequado para descrever o mecanismo de adsorção. No caso da simulação com cluster  $\text{Pt}_2$  ocorre uma melhora na descrição do mecanismo. No entanto, ainda existem limitações no modelo, logo é necessário realizar simulações com clusters maiores a fim de refinar o estudo.

A interpretação dos resultados obtidos para os sistemas que envolvem a adsorção da molécula de hidrogênio em níquel e platina indicou que embora o tamanho dos clusters resulte em limitações na interpretação do processo de adsorção, ainda assim podemos dizer que tal processo pode ser explicado por meio do mecanismo RVB de adsorção de H<sub>2</sub> em metais. Em todos os casos analisados, foi verificado duas etapas de transferência de carga, a primeira ocorre da superfície para a molécula e depois da molécula para a superfície. No entanto, ainda é necessário realizar simulações com clusters maiores assim como foi realizado com o paládio, mas também lançar uso de outros métodos de cálculos a fim de refinar os modelos investigados por este trabalho.

## 5. CONCLUSÕES

Os resultados deste trabalho corroboram as ideias sugeridas por Ferreira e Pavão, e traz novos elementos que podem ajudar na confirmação da existência do estado inclinado pré-dissociativo no processo de adsorção de H<sub>2</sub> em paládio, através da comparação entre frequências vibracionais teóricas e experimentais dos sistemas Pd<sub>x</sub>H<sub>2</sub> (x = 1, 2, 5 e 14). As frequências obtidas a partir do estado inclinado foram fundamentais na identificação de algumas frequências vibracionais que ainda não tinham sido atribuídas aos modos vibracionais. Por exemplo, as frequências<sup>31</sup> 129 e 194 cm<sup>-1</sup>, em que os pesquisadores apenas sugeriram que elas provavelmente poderiam estar associadas às vibrações de átomos na superfície. De fato, essas frequências foram associadas aos átomos de Pd na superfície tanto na adsorção, quanto na absorção, em todos os sistemas Pd<sub>x</sub>H<sub>2</sub> aqui simulados, exceto no sistema com apenas um átomo de paládio (PdH<sub>2</sub>). Além disso, obtivemos frequências vibracionais em torno de 1300 cm<sup>-1</sup>, que foram identificadas e atribuídas ao modo vibracional do tipo *stretching* da ligação Pd-H em todos os sistemas Pd<sub>x</sub>H<sub>2</sub> simulados. Tal resultado se mostra de grande relevância, uma vez que na literatura as frequências nessa faixa não foram atribuídas a nenhum modo vibracional ou foram associadas às impurezas.

A simulação do processo de adsorção de H<sub>2</sub> em metal níquel e platina com os sistemas M<sub>x</sub>H<sub>2</sub> (x = 1 e 2), se mostrou eficiente, fornecendo informações preliminares importantes sobre o processo. O mecanismo de adsorção nos dois casos foi semelhante ao do paládio, isto é, a molécula se aproxima da superfície perpendicularmente, depois, evolui para um estado inclinado de menor energia e por fim se dissocia. Contudo, destaca-se que é necessário refinar os cálculos.

A energia de adsorção, determinada para todos os sistemas aqui investigados, mostraram que a aproximação da molécula H<sub>2</sub> numa orientação perpendicular em relação à superfície é favorável energeticamente. A inclinação da molécula é ainda mais favorável, com valor de E<sub>ads</sub> maior do que o estado perpendicular. É importante destacar que a maioria dos resultados obtidos em todas as simulações aqui realizadas sobre o processo de adsorção foram explicados pelo mecanismo RVB, sugerindo que em todos os casos, ocorreram duas etapas de transferência de carga, a primeira da superfície para a molécula e a segunda da molécula para a superfície. Isso é mais uma evidência do grande potencial da Teoria RVB desenvolvida por Linus Pauling.

## 6. PERSPECTIVAS

Considerando os resultados obtidos neste trabalho, abre-se a perspectiva em aplicar o mecanismo RVB no estudo de adsorção de outras moléculas em superfície metálica, por exemplo, CO, CO<sub>2</sub>, HPA (Hidrocarbonetos Policíclico Aromáticos) dentre outras, que são importantes em várias áreas científicas, bem como, em vários processos industriais. Além disso, abre-se também a perspectiva de realizar a simulação de H<sub>2</sub> em superfície de níquel e platina com clusters maiores, como foi realizado com o paládio, utilizando a base LanL2DZ.

Outros conjuntos de base com um número maior de funções como LanL2TZ e LanL2QZ também podem ser utilizados. Além do mais, pode-se realizar cálculos com a base LanL2DZ(f) e LanL2TZ(f) que incluem além do ECP LanL2 a função de polarização do tipo *f*, para cálculos que envolvem o átomo de Pt, os quais necessitam de funções do tipo *f* para descrever o orbital 4f desse metal.

## REFERÊNCIAS

1. OLIVEIRA, L. C. A.; Fabris, J. D.; Pereira, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: Uma revisão. **Química Nova**, v. 36, p. 123, 2013.
2. RODRIGUEZ, J. A. Electronic and chemical properties of Pt, Pd and Ni in bimetallic Surfaces. **Surface Science**, v. 345, p. 347, 1996.
3. ALVES, F. E.; SILVA, P. P.; GUERRA, W. Metais do grupo da Platina: História, propriedades e aplicações. **Química**, v.119, p. 27, 2010.
4. RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. John Wiley & Sons, Ltd. New York, 1984.
5. NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Imprensa Universitária. Fortaleza, 2014.
6. ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Físico-Química**. LTC, Rio de Janeiro 2004.
7. SOMORJAI, G. A.; VAN HOVE, M.A. Adsorbed monolayers on solid surfaces. **Structure and Bonding**, v. 38, p. 1, 1979.
8. WATSON, G. W.; WELLS, R. P. K.; WILLOCK, D. J.; HUTCHINGS, G. J. Ab initio simulation of the interaction of hydrogen with the {111} surfaces of platinum, palladium and nickel. A possible explanation for their difference in hydrogenation activity. **Chemical Communications**, v. 2000, p.705, 2000.
9. WATSON, G. W.; WELLS, R. P. K.; WILLOCK, D. J.; HUTCHINGS, G. J. A Comparasion and Diffusion of Hydrogen on the {111} Surfaces of Ni, Pd, and pt from Density Functional Theory Calculations. **Journal Physical Chemistry B**, v. 105, p. 4889, 2001.
10. LISCHKA, M. **Adsorption of simple molecules on structured surfaces**. 2003. 101f. Tese doutorado em Ciências. Fakultat fur Physik. Munique, 2003.

11. MILLS, G.; JDNSSON, H.; SCHENTER, G. K. Reversible work transition state theory: application to dissociative adsorption of hydrogen. **Surface Science**, vol. 324, p. 305, 1995
12. YILDIRIM, T.; ÍÑIGUEZ, J.; CIRACI, S. Molecular and dissociative adsorption of multiple hydrogen molecules on transition metal decorated C60. **Physical Review B**, v.72, p. 153403, 2005.
13. LEDENTU, V.; DONG, W.; SAUTET, P. Ab initio study of the dissociative adsorption of H<sub>2</sub> on the Pd(110) surface. **Surface Science**, v. 412, p.518, 1998.
14. GERMAN, E. D.; ABIR, H.; SHEINTUCH, M. A Tunnel Model for Activated Hydrogen Dissociation on Metal Surfaces. **Journal Physical Chemistry C**, v. 117, p. 7475, 2013.
15. SENFTLE, T. P.; JANIK, M. J.; VAN DUIN, A. C. T. A ReaxFF Investigation of Hydride Formation in Palladium Nanoclusters via Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulations. **Journal Physical Chemistry C**, v.118, p.4967, 2014.
16. EFREMENKO, I.; Implication of palladium geometric and electronic structures to hydrogen activation on bulk surfaces and clusters. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. v. 173, p. 19, 2001.
17. AHMED, F.; NAGUMO, R.; MIURA, R.; AI, S.; TSUBOI, H.; HATAKEYAMA, N.; ENDOU, A; TAKABA, H; KUBO, M.; MIYAMOTO, A. Comparison of reactivity on step and terrace sites of Pd (3 3 2) surface for the dissociative adsorption of hydrogen: A quantum chemical molecular dynamics study. **Applied Surface Science**, v. 257, p.10503, 2011.
18. DIAS, F.; FERREIRA, F.; CUNHA, C. Uma Visão geral dos diferentes tipos de catálise em síntese. **Revista Virtual da Química**, v. 4, p. 840, 2012.
19. ADAMS, B. D.; CHEN, A. The role of palladium in a hydrogen economy. **Materials Today**, v. 14, p. 282, 2011.
20. FERREIRA, J. V.; PAVÃO, A. C. Resonating valence bond mechanism of the H<sub>2</sub> dissociation on Pd surface. **Surface Science**, v. 602, p. 1964, 2008.

21. PAULING, L. The metallic orbital and the nature of metals. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 54, n° 3, p. 297, 1984.
22. GUIMARÃES, T. C. F.; PAVÃO, A. C.; TAFT, C. A.; LESTER Jr., W. A. Interaction mechanism of N<sub>2</sub> with the Cr (110) surface. **Physical Review B**, v. 56, p. 7001, 1997.
23. PAVÃO, A.C.; GUIMARÃES, T. C. F.; LIE, S.K.; TAFT, C.A.; LESTER JR., W.A.; Modeling the adsorption and dissociation of CO on transition metal. **Surfaces Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 458, p. 99, 1999.
24. GUIMARÃES, T. C. F. **Influência de promotores e ligas bimetálicas**, 1998. 152f. Tese doutorado em Química. Programa de pós-graduação em química. Departamento de química fundamental. Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 1998.
25. CALIFANO, S. **Vibrational states**. John Wiley & Sons, Ltd. New York, 1976.
26. RODRIGUES, A. G.; GALZERANI, J. C. Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 34, p. 4309, 2012.
27. ÂNGELO, A. C. D.; SOUZA, A. R.; MORGON, N. H.; SAMBRANO, J. R. Estudo da adsorção de Hidrogênio e sulfeto na superfície de paládio: Aspectos experimentais (eletroquímica) e teóricos (ab initio e teoria do funcional da densidade). **Química Nova**, v. 24, p. 473, 2001.
28. JEWELL, L. L.; DAVIS, B. H. Review of absorption and adsorption in the hydrogen–palladium system. **Applied Catalysis A: General**, v. 310, p. 1, 2006.
29. ZHOU, C.; YAO, S; WU, J.; FORREY, R. C.; CHEN, L.; TACHIBANA, A.; CHENGE, H. Hydrogen dissociative chemisorption and desorption on saturated subnano palladium clusters (Pd<sub>n</sub>, n = 2–9). **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 10, p. 5445, 2008.

30. TAKENOUCHI, M.; KUDOH, S.; MIYAJIMA, K.; MAFUNÉ, F. Adsorption and Desorption of Hydrogen by Gas-Phase Palladium Clusters Revealed by In Situ Thermal Desorption Spectroscopy. **Journal of Chemical Physics A**, v. 119, p. 6766, 2015.
31. HOWARD, J.; WADDINGTON, T. C.; WRIGHT, C. J. The vibrational spectrum of hydrogen adsorbed on palladium black measured using inelastic neutron scattering spectroscopy. **Chemical Physics Letters**, v. 56, p. 258, 1978.
32. NICOL, J. M.; RUSH, J. J.; KELLEY, R. D. Neutron spectroscopic evidence for subsurface hydrogen in palladium. **Physical Review B**, v.36, p. 9315 ,1987.
33. CONRAD, H.; KORDESCH, M. E.; SCALA, R.; STENZEL, W. Surface resonances on Pd(111)/H observed with HREELS. **Journal of Electron Spectroscopy and Related phenomena**, v. 38, p 289, 1986.
34. ELLIS, T. H; MORIN, M. The vibrational modes of hidrogen adsorbed on Pd. **Surface science Letters**, v. 216, p. 351, 1989.
35. HERRON, J. A.; TONELLI, S.; MAVRIKAKIS, M. Atomic and molecular adsorption on Pd(111). **Surface Science**, v. 606, p.1670, 2012.
36. SAYERS, C.M. Vibrational modes of hydrogen adsorbed on the (110) surface of nickel. **Surface Science**, v. 136 p. 582, 1984.
37. MLYNARSKI, P; SALAHUB, D. R. Local and nonlocal density functional study of Ni<sub>4</sub> and Ni<sub>5</sub> clusters. Models for the chemisorption of hydrogen on (111) and (100) nickel surfaces. **The Journal of Chemical Physics**, v. 95, p. 6050, 1991.
38. KRESSE, G.; HAFNER, J. First-principles study of the adsorption of atomic H on Ni (111), (100) and (110). **Surface Science**, v. 459, p. 287, 2000.
39. BHATIA, B.; SHOLL, D. S. Chemisorption and diffusion of hydrogen on surface and subsurface sites of flat and stepped nickel surfaces. **The Journal of Chemical Physics**. v. 122, p. 204707-1, 2005.

40. VENKATARAMANAN, N. S.; SUVITHA, A.; MIZUSEKI, H.; KAWAZOE, Y. A Theoretical Study of the Effects of Transition Metal Dopants on the Adsorption and Dissociation of Hydrogen on Nickel Clusters. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 113, p.1940. 2013.
41. WEINERT. M; DAVENPORT, J. W. Chemisorption of H on Magnetic Ni(001). **Physical Review Letters**, v. 54, p.1547, 1985.
42. LÉGARÉ, P. A theoretical study of H surface and subsurface species on Pt(111). **Surface Science**, v. 559, p. 169, 2004.
43. XU, X.; WU, D.Y.; REN, B.; XIAN, H.; TIAN, Z. Q. On-top adsorption of hydrogen at platinum electrodes: a quantum-chemical study. **Chemical Physics Letters**, v. 311, p. 193, 1999.
44. HE, J. W.; MEMMERT, U.; NORTON, P. R. Interaction of oxygen with a Pd(110) surface. II. Kinetics and energetics. **Journal of Chemical Physics**, v. 90, p. 5088, 1989.
45. YEO, Y. Y.; VATTUONE, L.; KING, D. A. Energetics and kinetics of CO and NO adsorption on Pt(100): Restructuring and lateral interactions. **Journal of Chemical Physics**. v. 104, p. 3810, 1996.
46. MASTROMATTEO, M.; JACKSON, B.; The dissociative chemisorption of methane on Ni(100) and Ni(111): Classical and quantum studies based on the reaction path Hamiltonian. **Journal of Chemical Physics**, v. 139, p. 194701, 2013.
47. JIANG, Z.; WANG, B.; FANG, T. A theoretical study on the complete dehydrogenation of methanol on Pd (100) surface. **Applied Surface Science**, v. 364 p. 613, 2016.
48. MA, X.; GENEST, A.; SPANU, L; RÖSCH, N. Structures and vibrational frequencies of CO adsorbed on transition metals from calculations using the vdW-DF2 functional. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 1069, p.147, 2015.

49. CALLISTER JR. W. D.; RETHWISSLICH, D. G. **Materials science and engineering: an introduction.** John Wiley & Sons, USA/Versailles, 2009.
50. ZUTTEL, A. Materials for hydrogen storage. **Materialstoday**, v. 6, p. 24, 2003.
51. SCHLAPBACH, L.; ZUTTEL, A. Hydrogen-storage materials for mobile applications. **Nature**, v. 414, p.15, 2001.
52. BROWN, L. T.; LEMAY JR, E. H; **Química a Ciência Central.** LTC, Rio de Janeiro, 1999.
53. ROY, S.; SPRINGBORG, M. Theoretical Investigation of the Influence of Ligands on Structural and Electronic Properties of Indium Phosphide Clusters. **Journal Physical Chemistry A**, v. 109, p. 1324, 2005.
54. ROCHA, J. A. M. R. **Modelo de orbitais moleculares para supercondutores**, 2005. 105f. Tese doutorado em Química. Programa de pós-graduação em química. Departamento de química fundamental. Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2005.
55. CHELIKOWSKY, J. The pseudo-potential-density functional method applied to nanostructures. **Physical review letters** , v. 76, p. 1599, 1996.
56. KOHN, W.; SHAM, L. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review B**, v. 140, p. 1133, 1965.
57. BECKE, A. D.; Density-functional thermochemistry. III. The role of exact Exchange. **The Journal of Chemical Physics**, v.98, p.5647, 1993.
58. LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**, v. 37, p.785, 1988.
59. JENSEN, F. **Introduction to Computational chemistry.** John Wiley & Sons Ltd, 2007.

60. FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; SCALMANI, G.; BARONE, V.; MENNUCCI, B.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; CARICATO, M.; LI, X.; HRATCHIAN, H. P.; IZMAYLOV, A. F.; BLOINO, J.; ZHENG, G.; SONNENBERG, J. L.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K.; FUKUDA, R.; HASEGAWA, J.; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; KITAO, O.; NAKAI, H.; VREVEN, T.; MONTGOMERY, JR. J. A.; PERALTA, J. E.; OGLIARO, F.; BEARPARK, M.; HEYD, J. J.; BROTHERS, E.; KUDIN, K. N.; STAROVEROV, V. N.; KOBAYASHI, R.; NORMAND, J.; RAGHAVACHARI, K.; RENDELL, A.; BURANT, J. C.; IYENGAR, S. S.; TOMASI, J.; COSSI, M.; REGA, N.; MILLAM, J. M.; KLENE, M.; KNOX, J. E.; CROSS, J. B.; BAKKEN, V.; ADAMO, C.; JARAMILLO, J.; GOMPERTS, R.; STRATMANN, R. E.; YAZYEV, O.; AUSTIN, A. J.; CAMMI, R.; POMELLI, C.; OCHTERSKI, J. W.; MARTIN, R. L.; MOROKUMA, K.; ZAKRZEWSKI, V. G.; VOTH, G. A.; SALVADOR, P.; DANNENBERG, J. J.; DAPPRICH, S.; DANIELS, A. D.; FARKAS, Ö.; FORESMAN, J. B.; ORTIZ, J. V.; CIOSLOWSKI, J.; FOX, D. J. **Gaussian 09**; Revision E.01; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
61. TRIVEDI, R.; BANDYOPADHYAY, D. Study of adsorption and dissociation pathway of H<sub>2</sub> molecule on Mg<sub>n</sub>Rh (n = 1 – 10) clusters: A first principle investigation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41p. 20113, 2016.
62. RAD, A. S.; AYUB, K. Coordination of nickel atoms with Al<sub>12</sub>X<sub>12</sub> (X = N, P) nanocages enhances H<sub>2</sub> adsorption: A surface study by DFT. **Vacuum**, v.133, p. 70, 2016.
63. HAY, P. J.; WADT, W. R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. **The Journal of Chemical Physics**, v. 82, p.270, 1985.
64. HAY, P. J.; WADT, W. R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals. **The Journal of Chemical Physics**, v. 82, p. 299,1985.
65. WOON, D. E.; DUNNING Jr, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, p.1358, 1993.

66. DUNNING, JR. T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. **The Journal of Chemical Physics**. v. 90, p. 1007, 1989.
67. REED, A. E.; WEINSTOCK, R. B.; WEINHOLD, F. Natural population analysis. **The Journal of Chemical Physics**, v. 83, p.735, 1985.
68. ORTOLAN, A. O. **Estudo Computacional de Nitrosilo Complexos de Rutênio contendo Carbenos (N, P)-heterocíclicos Funcionalizados com Piridina e Rutenofanos contendo pontes de Carbenos N-heterocíclicos**. 2015. 159f. Dissertação mestrado em Físico-Química. Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2015
69. STOICHEFF, B. P. High resolution raman spectroscopy of gases: IX. Spectra of H<sub>2</sub>, HD, and D<sub>2</sub>. **Canadian Journal of Physics**, v. 35, p. 730, 1957.
70. WYCKOFF, R. W. G. **Crystal Structures**, v. 1, 2º ed., p. 7, John Wiley Ltd, New York, 1963.
71. ALDAG, A.W.; SCHMIDT, L.D. Interaction of hydrogen with palladium. **Journal of Catalysis**, v. 22, p. 260, 1971.
72. CONRAD, H.; ERTL, G.; LATTA, E.E. Adsorption of hydrogen on palladium single Crystal surfaces. **Surface Science**, v. 41, p. 435, 1974.
73. BEHM, R.J.; CHRISTMANN, K.; ERTL, G. Adsorption of hydrogen on Pd(100). **Surface Science**, v. 99, p. 320, 1980.
74. TOMANEK, D.; SUN, Z.; LOUIE, S. G. Ab initio calculation of chemisorption systems: H on Pd(001) and Pd(110). **Physical Review B**, v. 43, p. 4699, 1991.
75. NICOL, J. M. Chemisorbed hydrogen and hydrogenous molecules. **Spectrochimica Acta**, v. 48, p. 313, 1992.

76. TORRES, L. C. F.; SYKES, E. C. H.; NANAYAKKARA, S. U.; WEISS, P. S. Dynamics and Spectroscopy of Hydrogen Atoms on Pd{111}. **The Journal of Physical Chemistry B**, v.110, p.7380, 2006.
77. STOCKMEYER, R.; CONRAD, H.M.; RENOUPREZ, A.; FOUILLOUX, P. Study of hydrogen chemisorbed on raney-nickel. **Surface science**, v. 49, p. 549, 1975.
78. CHRISTMANN, K ; BEHM, R. J.; ERTL, G.; HOVE, M. A. V.; WEINBERG, W. H. Chemisorption geometry of hydrogen on Ni(111): Order and disorder. **Journal of Chemical Physics**, v. 70, p. 4168, 1979.
79. CHRISTMANN, K; ERTL. G; PIGNET, T. Adsorption of hydrogen on a Pt (111) suface. **Surface Science**, v. 54, p.365, 1976.
80. NAKATSUJI, H; MATSUZAKI, Y; YONEZAWA, T. Abinitio theoretical study on the reactions of a hydrogen molecule with small platinum clusters: A model for chemisorption on a Pt surface. **Journal of Chemical Physics**, v. 88, p. 5759, 1988.
81. ARIAFARD, A.; HYLAND, C. J. T.; CANTY, A. J.; SHARMA, M.; BROOKES, N. J.; YATES, B. F. Ligand Effects in Bimetallic High Oxidation State Palladium Systems. **Inorganic Chemistry**, v. 49, p. 11249, 2010.
82. Malik, M.; Michalska, D. Assessment of new DFT methods for predicting vibrational spectra and structure of cisplatin: Which density functional should we choose for studying platinum(II) complexes? **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 125, p. 431, 2014.
83. BASTOS, C. C.; COSTA, M. B. S; PAVÃO, A. C. Resonating valence-bond mechanism for the superconductivity in  $K_3C_{60}$ . **Internacional jornal of quantum chemistry**, v. 110, p. 2088, 2010.
84. PAVÃO, A. C.; SANTOS, J. R. S.; TAFT, C. A. Ab initio calculation of magnetism in Fe, Co and Ni. **Molecular Simulation**, v. 35, p. 287, 2009.

85. BERNARDO, D. L.; BARROS, K. A.; SILVA, R. C.; PAVÃO, A. C. Carcinogenicidade de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. **Química Nova**, v. 39, p. 789, 2016.