

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MULTICÊNTRICO EM QUÍMICA DE MINAS GERAIS

ANDRÉ CORRÊA SOUZA

**INVESTIGAÇÃO COMPUTACIONAL DAS BARREIRAS DE REAÇÃO
PARA A REDUÇÃO DE CO₂ EM *NANOCLUSTERS* DE COBRE**

BELO HORIZONTE
2025

ANDRÉ CORRÊA SOUZA

**INVESTIGAÇÃO COMPUTACIONAL DAS BARREIRAS DE REAÇÃO
PARA A REDUÇÃO DE CO₂ EM *NANOCLUSTERS* DE COBRE**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, como requisito final para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Breno Rodrigues Lamaguere Galvão - CEFET-MG

BELO HORIZONTE

2025

S729i Souza, André Corrêa.
Investigação computacional das barreiras de reação para a
redução de CO₂ em *nanoclusters* de cobre / André Corrêa Souza. –
2025.
66 f. : il.

Orientador: Breno Rodrigues Lamaghere Galvão.

Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação
Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação
Multicêntrico em Química de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2025.
Bibliografia.

1. Eletroquímica. 2. Cluster. 3. Funcionais de densidade. 4.
Cobre. I. Galvão, Breno Rodrigues Lamghere. II. Título.

CDD: 541.335

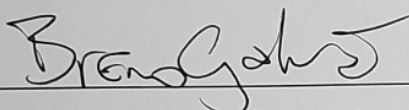
ANDRÉ CORRÊA SOUZA

**INVESTIGAÇÃO COMPUTACIONAL DAS BARREIRAS DE REAÇÃO PARA A
REDUÇÃO DE CO₂ EM NANOCLUSTERS DE COBRE**

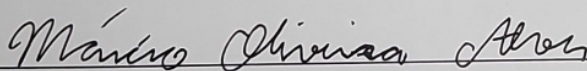
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química.

Belo Horizonte, 25 de agosto de 2025.

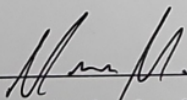
Aprovada pela Banca Examinadora:



Prof. Dr. Breno Rodrigues Lamaghère Galvão (Orientador)



Prof. Dr. Marcio Oliveira Alves



Prof. Dr. Marionir Macêdo Castelo Branco Neto

À minha família e amigos próximos.

Agradecimentos

A escrita de uma dissertação de Mestrado demanda bastante tempo e esforço individual, mas nada é possível de ser feito sozinho. Eu tive ainda mais certeza disso em diversos momentos durante o processo de construção da pesquisa e de um de seus frutos que é essa dissertação, por isso quero deixar meu agradecimento aqui.

Gostaria de iniciar agradecendo profundamente aos meus pais, Patricia e Rogério, que me forneceram todo o suporte necessário para que eu pudesse trilhar o meu caminho até aqui, eles são parte essencial de quem eu sou e não tenho palavras suficientes para descrever todo meu amor por eles. A minha jornada acadêmica da graduação até o mestrado, e toda a vida ao redor, foi acompanhada de perto pela minha amada Ingrid Amélia e gostaria de agradecê-la por ter sido a minha companheira e confidente em todos os momentos, sua presença alegrou os meus dias e tornou muito mais leve os obstáculos do caminho, suas dicas, revisões e conselhos foram essenciais para que esse trabalho pudesse ser feito e serei eternamente grato por tudo que pudemos viver juntos. Agradeço também aos meus amigos pessoais, em especial ao Lucas Bretz e à Bruna Ribeiro os quais tenho uma imensa amizade e estão sempre presentes na minha vida compartilhando todos os meus momentos.

Sou muito grato por ter escolhido iniciar minha carreira acadêmica no CEFET-MG e pela oportunidade de ter tido grandes professores que fizeram parte da minha formação e contribuíram diretamente na construção do meu conhecimento. Em especial, eu agradeço pela grande oportunidade de poder acompanhar e aprender com um profissional e uma pessoa tão grandiosa quanto o meu orientador e professor Breno Rodrigues Lamaguere Galvão, é um privilégio ser orientado por ele e compartilhar tantos momentos, discussões e aprendizados ao seu lado. Serei grato eternamente por tudo e sei que qualquer conquista acadêmica que venha acontecer terá sua contribuição. Aos meus colegas de trabalho do Quitrem eu gostaria de agradecer por todo o suporte, risadas, ensinamentos e discussões que tornaram essa jornada ainda mais especial. Em especial eu gostaria de agradecer a Carolina Zulle, Lucas Bernades, Tiago Mendes e Konstantin pelos momentos que compartilhamos juntos no laboratório, ter a amizade de vocês é muito importante para mim. Não poderia deixar de agradecer também a tantas pessoas que fizeram parte do cotidiano no CEFET-MG, a todos vocês o meu muito obrigado.

Gostaria de agradecer também ao CEFET-MG e ao Programa de Pós-graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais (PPGMQ-MG) pela oportunidade de realizar o Mestrado e à instituição de fomento FAPEMIG através do projeto APQ-00597-22 que viabilizou financeiramente o desenvolvimento do projeto de pesquisa abordado nesse trabalho.

Resumo

O aquecimento global é um problema que tem se agravado com a constante liberação de CO_2 na atmosfera. Com o intuito de minimizar isso, é possível realizar sua conversão para produtos de interesse por meio de um processo eletroquímico catalisado. Entretanto, tal processo demanda melhora na eficiência dos catalisadores utilizados e, para isso, é importante que sejam conhecidos os mecanismos da reação de redução do CO_2 (CO_2RR). Nesse sentido, a química teórica é utilizada como ferramenta para a elucidação do mecanismo de reação. Em geral, o estudo da CO_2RR é desenvolvido utilizando cálculos de DFT em condições periódicas com funções de base do tipo ondas-planas e com funcional PBE. Todavia, para estudar as barreiras de reação, o uso do funcional $\omega\text{B97X-D3}$ é preferível devido ao seu maior grau de precisão, visto que se trata de um funcional híbrido. O objetivo do trabalho é realizar a comparação entre os dois funcionais tomando como referência a etapa determinante da CO_2RR que é a hidrogenação do monóxido de carbono (CO). O sistema utilizado para essa comparação foi um *nanocluster* contendo 55 átomos de cobre, 5 águas de solvatação e os adsorbatos de interesse ($\text{CO}+\text{H}$, CO e CHO). Com os resultados obtidos verificou-se que o grau de precisão do PBE em relação ao $\omega\text{B97X-D3}$ depende da configuração do sistema de solvatação com o adsorbato. Observou-se uma tendência de diminuição das energias de reação à medida que o grau de solvatação aumentou. Além disso, ao comparar os valores de energia da barreira de reação em várias possíveis configurações, identificou-se significativas diferenças para PBE, enquanto para $\omega\text{B97X-D3}$ os valores mantiveram-se próximos. Para a configuração mais estável, o valor de barreira encontrado foi de 0,72 eV para PBE e 0,60 eV para $\omega\text{B97X-D3}$, representando um desvio de aproximadamente 20%. O PBE acompanha o perfil de variação energética quando comparado com o $\omega\text{B97X-D3}$ em relação a todos os sistemas, apesar disso os resultados demonstram que o PBE não detecta com precisão as variações de solvatação e estabilização das moléculas. Em contrapartida, para as energias de barreira, em alguns casos, o PBE tem resultados que não seguem o padrão de comportamento energético do $\omega\text{B97X-D3}$ gerando resultados qualitativamente incoerentes.

Palavras-chave: Eletroquímica. DFT. *Nanocluster*. PBE. $\omega\text{B97X-D3}$. Cobre.

Abstract

Global warming is a problem that has been worsening due to the constant release of CO₂ into the atmosphere. In order to minimize this, it is possible to carry out its conversion into value-added products through a catalyzed electrochemical process. However, such a process demands improvement in the efficiency of the catalysts used and, for this, it is important that the mechanisms of the CO₂ reduction reaction (CO₂RR) are well known. In this regard, theoretical chemistry is used as a tool for elucidating the reaction mechanism. In general, the study of CO₂RR is carried out using DFT calculations under periodic conditions with plane-wave type basis functions and the PBE functional. Nevertheless, to investigate the reaction barriers, the use of the ω B97X-D3 functional is preferable due to its higher degree of accuracy, since it is a hybrid functional. The objective of this work is to perform the comparison between the two functionals taking as reference the rate-determining step of CO₂RR, which is the hydrogenation of carbon monoxide (CO). The system used for this comparison was a nanocluster containing 55 copper atoms, 5 solvation water molecules, and the adsorbates of interest (CO+H, CO, and CHO). From the results obtained, it was verified that the degree of accuracy of PBE in relation to ω B97X-D3 depends on the configuration of the solvation system with the adsorbate. A trend of decreasing reaction energies was observed as the degree of solvation increased. Furthermore, when comparing the reaction barrier energy values in several possible configurations, significant differences were identified for PBE, while for ω B97X-D3 the values remained close. For the most stable configuration, the barrier value found was 0.72 eV for PBE and 0.60 eV for ω B97X-D3, representing a deviation of approximately 20%. PBE follows the reaction energy variation profile when compared with ω B97X-D3 in relation to all systems. Despite this, the results show that PBE does not accurately detect the variations in solvation and stabilization of the molecules. On the other hand, for the barrier energies, in some cases, PBE yields results that do not follow the energy behavior pattern of ω B97X-D3, generating qualitatively inconsistent results.

Keywords: Electrochemistry. DFT. Nanocluster. PBE. ω B97X-D3. Copper.

Lista de figuras

Figura 1	– Representação simplificada das etapas da CO ₂ RR contendo a etapa determinante do processo representada por linha tracejada, intermediários representados por retângulos e produtos representados em círculos. . .	38
Figura 2	– Icosaedro de 13 átomos, contendo átomos de cobre representados nas cores violeta e cinza escuro.	41
Figura 3	– Sítios do icosaedro de 55 átomos, contendo átomos de cobre nas cores azul, vermelho, cinza escuro e violeta e átomos na cor branca que são meras ilustrações dos sítios de adsorção.	43
Figura 4	– Estrutura de referência W-0 otimizada em PBE contendo *CHO e anel de solvatação.	44
Figura 5	– Estruturas do sistema contendo 13 átomos de cobre no primeiro painel e gráfico da superfície de energia potencial (em inglês, PES) no segundo painel. As cargas calculadas para o <i>nanocluster</i> (Q_{Cluster}), o átomo de hidrogênio (Q_{H}) e o monóxido de carbono (Q_{CO}) estão representadas em unidade de carga elementar (e).	47
Figura 6	– Estruturas do sistema <i>in</i> no primeiro painel e gráfico da superfície de energia potencial (em inglês, PES) do sistema <i>in</i> no segundo painel. As cargas calculadas para o <i>nanocluster</i> (Q_{Cluster}), o conjunto das cinco moléculas de água ($Q_{\text{5.H}_2\text{O}}$), o átomo de hidrogênio (Q_{H}), o monóxido de carbono (Q_{CO}) e o adsorbato *CHO (Q_{CHO}) estão representadas em unidade de carga elementar (e).	50
Figura 7	– Estruturas do sistema <i>out</i> no primeiro painel e gráfico da superfície de energia potencial (em inglês, PES) do sistema <i>out</i> no segundo painel. As cargas calculadas para o <i>nanocluster</i> (Q_{Cluster}), o conjunto das cinco moléculas de água ($Q_{\text{5.H}_2\text{O}}$), o átomo de hidrogênio (Q_{H}), o monóxido de carbono (Q_{CO}) e o adsorbato *CHO (Q_{CHO}) estão representadas em unidade de carga elementar (e).	53
Figura 8	– Estruturas do sistema <i>W-1</i> no primeiro painel e gráfico da superfície de energia potencial (em inglês, PES) do sistema <i>W-1</i> no segundo painel. As cargas calculadas para o <i>nanocluster</i> (Q_{Cluster}), o conjunto das cinco moléculas de água ($Q_{\text{5.H}_2\text{O}}$), o átomo de hidrogênio (Q_{H}), o monóxido de carbono (Q_{CO}) e o adsorbato *CHO (Q_{CHO}) estão representadas em unidade de carga elementar (e).	55

Figura 9 – Estruturas do sistema <i>W-2</i> no primeiro painel e gráfico da superfície de energia potencial (em inglês, PES) do sistema <i>W-2</i> no segundo painel. As cargas calculadas para o <i>nanocluster</i> (Q_{Cluster}), o conjunto das cinco moléculas de água ($Q_{5.\text{H}_2\text{O}}$), o átomo de hidrogênio (Q_{H}), o monóxido de carbono (Q_{CO}) e o adsorbato $^*\text{CHO}$ (Q_{CHO}) estão representadas em unidade de carga elementar (e).	58
Figura 10 – Gráfico de comparação das energias absolutas dos mínimos $^*\text{CHO}$ em PBE e $\omega\text{B97X-D3}$	59

Sumário

1 – Introdução	12
2 – Fundamentação teórica	17
2.1 Química quântica	17
2.1.1 Aproximação de <i>Born-Oppenheimer</i>	18
2.1.2 Princípio variacional	19
2.1.3 Antissimetria da função de onda e spin	20
2.1.4 Método <i>Hartree-Fock</i> (HF)	21
2.1.4.1 Determinante de <i>Slater</i>	21
2.1.4.2 Energia de um determinante de <i>Slater</i>	22
2.1.4.3 Conjunto de bases	25
2.1.5 Teoria do funcional da densidade	27
2.1.5.1 Funcionais	33
2.2 <i>Nanoclusters</i>	35
2.3 Modelo <i>Blyholder</i>	35
2.4 Eletroquímica	36
2.4.1 Modelo do eletrodo computacional de hidrogênio	38
3 – Metodologia	40
3.1 Funcionais e bases	40
3.2 Obtenção e otimização das geometrias	41
3.2.1 Icosaedro de 13 átomos de cobre (Cu_{13})	41
3.2.2 Icosaedro de 55 átomos de cobre (Cu_{55})	42
3.3 Superfície de energia potencial (em inglês, PES) e estado de transição (em inglês, TS)	44
3.4 Frequência e energia livre de gibbs	45
4 – Resultados e discussão	46
4.1 Icosaedro de 13 átomos de cobre (Cu_{13})	46
4.2 Icosaedro de 55 átomos de cobre (Cu_{55})	48
4.2.1 Sistema <i>in</i>	49
4.2.2 Sistema <i>out</i>	52
4.2.3 Sistema <i>W-1</i>	54
4.2.4 Sistema <i>W-2</i>	57
4.2.5 Resultados gerais	59
5 – Conclusão	61

Referências 62

1 Introdução

O gás carbônico ou dióxido de carbono (CO_2) é uma molécula termodinamicamente estável nas condições de temperatura e pressão encontradas no planeta Terra possuindo um calor padrão de formação ($\Delta_f H^\circ$) de -394 kJ mol^{-1} . Além disso, possui uma estrutura linear com o carbono na posição central formando uma ligação sigma (σ) e uma ligação pi (π) com cada um dos oxigênios (NORTH, 2015). Devido à sua natureza química, é um dos principais contribuintes para o efeito estufa, corroborando diretamente para o processo adverso de aquecimento global quando em elevada quantidade. Esse fenômeno resulta em diversos impactos negativos como: a intensificação de temperaturas extremas em determinados pontos do planeta, aumento do nível dos mares, que ocasiona a destruição de regiões costeiras habitadas, intensificação de dinâmicas naturais como o *El Niño*, que por sua vez amplifica dinâmicas atmosféricas desencadeando desastres ambientais de larga escala, e muitos outros problemas que podem, inclusive, comprometer nossa sobrevivência no futuro (ELDESOUKI et al., 2023; LIU et al., 2023; EMBERSON et al., 2021; YAN et al., 2020; WANG et al., 2017; MEINSHAUSEN et al., 2009).

Para mitigar os problemas causados pelo excesso de CO_2 na atmosfera, é de interesse buscar alternativas que possibilitem sua redução. Essa pode ser realizada diminuindo a produção do CO_2 optando por metodologias com menor emissão ou modificando os processos já estabelecidos para incluir uma etapa de coleta e armazenamento do CO_2 emitido. Esses são processos conhecidos como captura e armazenamento de carbono (em inglês, CCS) (DO; TRUONG, 2023). Entretanto, além dos custos e das dinâmicas envolvidas, o armazenamento do CO_2 detém um limite físico, e por isso, é necessário que exista a destinação desse gás que pode ser realizada por meio de métodos físicos ou químicos. Os métodos físicos são empregados na indústria utilizando o CO_2 armazenado diretamente após o processo de CCS. Nesse sentido, esse gás pode ser utilizado como matéria-prima para gelo seco ou extintores de incêndio, também pode ser utilizado como solvente em reatores para o processo de recuperação aprimorada de petróleo ou como fluido de trabalho para recuperação aprimorada de gás, outra finalidade é o uso como transferidor de calor em sistemas geotérmicos. Apesar disso, esses usos são limitados pela demanda industrial. Por outro lado, uma alternativa, é a conversão desse gás por métodos químicos para produtos com valor agregado que podem ser inseridos no processo produtivo novamente. Nesse sentido, isso pode ser realizado de diversas formas: radioquímica, bioquímica, fotoquímica, eletroquímica, dentre outras (TUFA et al., 2020).

Nos últimos anos houve uma apreciável redução no preço da energia solar e da energia eólica, gerando a possibilidade de processos mais sustentáveis de conversão do CO_2 por meio da inserção dessas e outras energias renováveis nesse tipo de sistema. Nesse sentido, o método eletroquímico tem recebido significativa atenção por se tratar de

um método que possibilita explorar diretamente essas fontes energéticas no processo de eletrorredução do CO_2 . Além disso, apresenta controle relativamente fácil por meio do potencial de eletrodo e geralmente ocorre à temperatura e pressão ambiente contribuindo para um processo economicamente eficiente (JHONG et al., 2013; ENDRÓDI et al., 2017; RENDÓN-CALLE et al., 2018; TUFA et al., 2020). Apesar disso, ainda é um processo difícil de ser implementado de forma eficiente no contexto industrial, devido a fatores limitantes como o alto sobrepotencial, que é a quantidade de potencial aplicado além da quantidade calculada teoricamente, a elevada queda ôhmica e, em razão de reações competitivas como a reação de evolução de hidrogênio (HER), a baixa eficiência faradaica e a limitada seletividade dos eletrocatalisadores. A chave para a mitigação dessas limitações no processo industrial é a formulação e desenvolvimento de catalisadores mais seletivos e eficientes. Porém, a construção de tais catalisadores não é algo simples, pois depende do conhecimento acerca do mecanismo da reação de redução do CO_2 (CO_2RR) que envolve diversas etapas.

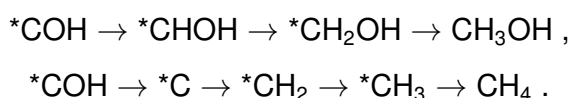
A CO_2RR é a conversão do CO_2 para uma espécie mais reduzida em etapas de hidrogenação que ocasionam a perda dos oxigênios na forma de água e a inserção de hidrogênios na estrutura. O produto que será formado com as hidrogenações dependem tanto das condições da reação quanto das características do catalisador utilizado. Em geral, os catalisadores de cobre são os mais eficientes para a conversão de CO_2 em metano (CH_4) e produtos contendo dois carbonos como etileno (C_2H_4) e etanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ que possuem grande interesse industrial (LI et al., 2015; SHI et al., 2016; VERGA et al., 2021). Essa capacidade catalítica do cobre está relacionada com a superposição dos seus orbitais d com os orbitais disponíveis nos adsorbatos. O preenchimento dos orbitais ligantes gera uma interação atrativa aumentando a força da adsorção enquanto o preenchimento dos orbitais antiligantes diminui a força de adsorção porque contribui com a interação repulsiva. Em relação ao cobre, esse efeito gera uma força de adsorção para cada um dos intermediários com uma intensidade que possibilita o processamento de toda a reação de redução até produtos como metano e metanol (BLYHOLDER, 1964; HAMMER; NØRSKOV, 1995; PETTERSSON; NILSSON, 2014).

Essa capacidade única do cobre pode ser explicada pela posição do centro da sua banda d (ϵ_d) em relação ao nível de Fermi, pois o grau de ocupação dos orbitais antiligantes depende diretamente dessa posição. O cobre possui $\epsilon_d = -2,67 \text{ eV}$, enquanto o ouro (Au) $\epsilon_d = -3,56 \text{ V}$ e a prata (Ag) $\epsilon_d = -4,30 \text{ eV}$. Esses dois metais possuem uma maior ocupação dos orbitais antiligantes levando a uma ligação mais fraca entre os intermediários e o metal, que promove a dessorção dos intermediários e, por consequência, impossibilita o processamento da reação. Em contrapartida, o ferro (Fe) $\epsilon_d = -0,92 \text{ eV}$ e o níquel (Ni) $\epsilon_d = -1,29 \text{ eV}$ possuem uma menor ocupação dos orbitais antiligantes levando a uma ligação adsorbato-metal mais forte, o que gera a permanência das espécies de forma adsorvida finalizando a reação por envenenamento do catalisador (HAMMER; NØRSKOV,

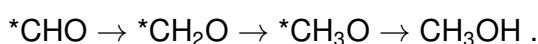
1995; PETTERSSON; NILSSON, 2014; TAKIGAWA et al., 2016). Para as discussões ao longo do texto é importante ressaltar que o símbolo * ao lado de uma espécie química significar que ela está adsorvida a uma superfície.

Em 2010, PETERSON et al. (2010) realizaram cálculos com o intuito de elucidar resultados experimentais que envolvem a CO₂RR e explicaram quais são os intermediários responsáveis pela necessidade de aplicação de sobrepotencial para que a reação ocorra. Nesse estudo foi utilizado a superfície de uma estrutura cúbica de face centrada (FCC), Cu(211), sem a presença de água de solvatação explícita, mas com a correção de solvatação implícita e com o emprego do funcional *revised Perdew-Burke-Ernzerhof* (rPBE). Os resultados indicaram que a etapa de hidrogenação do *CO para formar o intermediário *CHO, hidrogenação via carbono, ou do intermediário *COH, hidrogenação via oxigênio, é a etapa determinante e responsável pela presença do sobrepotencial. Além disso, nas condições utilizadas concluíram que o caminho de reação é preferencial pelo CHO, sendo esse mais estável que o COH que possui energia cerca de 0,84 eV menor. Esse estudo é exclusivamente realizado em termos termodinâmicos, pois considera que as barreiras reacionais devem ser pequenas. Nesse sentido, a formação de CH₄ é favorecida em 0,27 eV em relação ao metanol (CH₃OH), que em termos termodinâmicos representa uma proporção molar de 40000:1. Tal proporção indica que o CH₃OH não é produzido em quantidades apreciáveis o que está em concordância com os resultados experimentais analisados pelos autores.

Apesar disso, NIE et al. (2013) realizaram o estudo da CO₂RR levando em consideração tanto a termodinâmica quando a cinética. Essa escolha foi realizada para explicar algumas abundâncias observadas experimentalmente que não estão de acordo com os resultados obtidos em trabalhos anteriores os quais consideraram somente aspectos termodinâmicos. O trabalho foi realizado utilizando a superfície Cu(111) sem a presença de solvatação e sob a aplicação de um potencial de 1,15 V, em que foram obtidos valores de barreira de reação de 0,39 eV para *CHO e 0,21 eV para *COH. Essa diferença energética faz com que o *COH apresente uma vantagem em cerca de 2000 vezes sob o *CHO, na temperatura de 300 K. A partir do *COH, é proposto a possibilidade de formação do intermediário *CHOH que leva ao produto CH₃OH ou a perda de uma água e a formação do intermediário *C que culmina no produto CH₄, conforme:

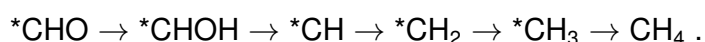


Nesse sentido, a formação de *C possui barreira de reação menor quando comparado com a produção de *HCOH. Desse modo, o mecanismo mais provável é a hidrogenação do *CO em *COH que resulta no CH₄. A pequena abundância de CH₃OH observada é produzida via *CHO:



Isso ocorre porque o intermediário $^*\text{CH}_3\text{O}$ possui elevada barreira para a hidrogenação do carbono devido a disposição espacial impedindo a produção de CH_4 e, consequentemente, favorecendo a formação de CH_3OH . Em contrapartida, NIE et al. (2014) mostraram que o $^*\text{CHO}$ permanece apresentando vantagem sobre o $^*\text{COH}$ em relação a estabilidade nas superfícies FCC Cu(211), Cu(110) e Cu(100) nas mesmas condições utilizadas no trabalho anterior.

CHENG et al. (2015) realizaram cálculos utilizando a superfície FCC do tipo Cu(100) que possui síntese facilitada quando comparado com a superfície Cu(111) que é a mais comum nesse tipo de modelagem. Para esse trabalho foi realizado a construção do sistema considerando pH 0 com o emprego de solvatação explícita contendo 5 camadas de água. Os resultados corroboram com os trabalhos experimentais anteriores analisados e indicam a preferência de hidrogenação do $^*\text{CHO}$ que apresentou barreira de 0,55 eV contra 1,45 eV de barreira para a formação de $^*\text{COH}$. Nesse trabalho, após a produção de $^*\text{CHO}$ o caminho para a formação do CH_3OH possui na última etapa uma barreira de 1,00 eV que torna esse caminho inacessível cineticamente. Em contrapartida, após testar alguns possíveis caminhos, concluiu-se que a formação de $^*\text{C}$ com subsequente hidrogenação até a produção de CH_4 é a etapa com a cinética mais favorecida. Portanto, nas condições estudadas, os autores concluíram que a reação dominante é a produção de CH_4 via $^*\text{CHO}$:



Conforme discutido anteriormente, o mecanismo de conversão ainda é um tópico de discussão na literatura. Entretanto, há consenso de que a hidrogenação do monóxido de carbono (CO) é a etapa lenta da CO_2RR nos catalisadores de cobre, sendo o $^*\text{CHO}$ o produto mais provável dentre os formados. Ademais, apesar da presença de diversas moléculas intermediárias ao longo da CO_2RR , destaca-se o CO como um intermediário chave, frequentemente utilizado como referência no estudo dos catalisadores para essa reação.

As pesquisas realizadas com o intuito de entender as barreiras da CO_2RR comumente utilizam a teoria do funcional de densidade (em inglês, DFT) empregando as funções de base do tipo ondas-planas e o funcional de troca e correlação PBE e/ou suas variações. Esse funcional é categorizado em um grupo denominado como aproximação do gradiente generalizado (em inglês, GGA), que comparado a outros tipos, como os híbridos por exemplo, não apresentam uma precisão quantitativa ideal. Consequentemente, os poucos trabalhos apresentados na literatura acerca da barreira dessa reação, os quais utilizam o PBE, apresentam resultados que podem ser melhorados quantitativamente.

Levando em consideração o contexto atual de pesquisa acerca das barreiras da CO_2RR , pretende-se realizar o desenvolvimento de uma metodologia que corrobore com os resultados atuais e possibilite a utilização de funcionais com maior grau de precisão quantitativa. Ademais, o objetivo geral desse trabalho é estudar a barreira da etapa de hidrogenação do $^*\text{CO}$ em $^*\text{CHO}$ de modo que sejam obtidas conclusões relacionadas ao

mecanismo de reação e o ganho de precisão ao se utilizar outros tipos de funcionais. Além disso, pretende-se incluir a solvatação de forma explícita para que o sistema simulado seja o mais próximo possível de sistemas reais e possibilite o estudo completo da barreira em questão.

2 Fundamentação teórica

2.1 Química quântica

Os estudos aplicados nesse trabalho utilizam o DFT como ferramenta principal e, por isso, é necessário a introdução de alguns conceitos básicos para a construção do embasamento teórico que respalda o DFT. No contexto da mecânica quântica não-relativística, um sistema molecular pode ser completamente descrito utilizando a equação de *Schrödinger* independente do tempo (em inglês, TISE) representada na equação 1,

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad (1)$$

onde $\hat{H}$ é o operador Hamiltoniano que representa a soma dos termos de energia cinética e energia potencial total do sistema, E é a energia total do sistema e ψ é sua função de onda (LEVINE et al., 2009).

O operador Hamiltoniano é modelado de modo que contemple as energias das partículas do sistema, sendo escrito para uma molécula genérica contendo M núcleos e N elétrons conforme equação 2:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{m_A} \nabla_A^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}}, \quad (2)$$

em que, ∇_A^2 é o operador Laplaciano nas coordenadas do núcleo A , ∇_i^2 é o operador Laplaciano nas coordenadas do elétron i , Z_A é o número atômico do núcleo A , r_{iA} é a distância entre o núcleo A e o elétron i , r_{ij} é a distância entre o elétron i e o elétron j , Z_B é o número atômico do núcleo B , R_{AB} é a distância entre o núcleo A e o núcleo B . Todos os termos são generalizados para todos os componentes por meio dos somatórios. Além disso, m_A é a massa do núcleo A , m_e é a massa do elétron, e é a carga do elétron, $\hbar$ é a constante de *Planck* reduzida e ϵ_0 é a permissividade no vácuo.

Os dois primeiros termos da equação 2 correspondem, respectivamente, aos operadores das energias cinéticas dos núcleos, $\hat{T}_n(R)$, e dos elétrons, $\hat{T}_e(r)$. O terceiro termo representa a interação atrativa entre os núcleos e os elétrons, $\hat{V}_{ne}(R; r)$; o quarto termo, a repulsão entre os elétrons, $\hat{V}_{ee}(r)$; e o quinto termo, a repulsão entre os núcleos, $\hat{V}_{nn}(R)$ (LEVINE et al., 2009; SZABO; OSTLUND, 1996).

A equação 2 pode ser expressa em unidades atômicas substituindo os valores de e , m_e , $\hbar$ e $4\pi\epsilon_0$ para valores unitários, como pode ser visto na equação 3 (SHERRILL, 2005; LEVINE et al., 2009; SZABO; OSTLUND, 1996):

$$\hat{H} = \sum_{A=1}^M -\frac{1}{2m_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (3)$$

e pode ser simplificada para melhor visualização, conforme equação 4:

$$\hat{H} = \hat{T}_n(R) + \hat{T}_e(r) + \hat{V}_{ne}(R; r) + \hat{V}_{ee}(r) + \hat{V}_{nn}(R) . \quad (4)$$

2.1.1 Aproximação de *Born-Oppenheimer*

A resolução matemática da TISE é complicada e, para tornar sua solução viável, é necessário considerar a aproximação de *Born-Oppenheimer* (BO) (LEVINE et al., 2009). Sendo assim, ao comparar as massas dos núcleos e elétrons é observado uma diferença relativa de energia cinética entre essas duas entidades. Para fins de comparação, o núcleo do hidrogênio é o menor dentre os átomos conhecidos e contém somente um próton que possui uma massa de $1,672622 \times 10^{-27}$ kg enquanto a massa de um elétron é $9,109382 \times 10^{-31}$ kg, resultando assim em uma diferença de massa de aproximadamente 1838 vezes (LEVINE et al., 2009; ECHENIQUE; ALONSO, 2007). A diferença de massa implica que, na prática, utilizando um referencial fixo, em um mesmo intervalo de tempo, um próton desloca cerca de um picômetro enquanto o elétron desloca cerca de um nanômetro (PAULA; ATKINS, 2012).

Desse modo, nessa aproximação considera-se que o movimento nuclear pode ser tratado separadamente do movimento dos elétrons e, portanto, a energia cinética do núcleo, termo $\hat{T}_n(R)$ na equação 4, é negligenciado enquanto a energia de repulsão entre os núcleos, termo $\hat{V}_{nn}(R)$, passa a ter um valor constante para uma configuração específica dos núcleos no espaço. O resultado disso é a TISE para o movimento dos elétrons escrita na forma da equação 5 (LEVINE et al., 2009; SZABO; OSTLUND, 1996):

$$(\hat{H}_{ele} + V_{nn})\psi_{ele} = E_{BO}\psi_{ele} , \quad (5)$$

em que, V_{nn} é o valor constante da repulsão entre os núcleos para uma dada configuração espacial, E_{BO} é a energia eletrônica incluindo a repulsão interatômica, ψ_{ele} é a função de onda eletrônica e $\hat{H}_{ele}$ é o operador Hamiltoniano eletrônico conforme equação 6:

$$\hat{H}_{ele} = \hat{T}_e(r) + \hat{V}_{ne}(R; r) + \hat{V}_{ee}(r) . \quad (6)$$

A função de onda eletrônica e o operador Hamiltoniano eletrônico são termos que dependem parametricamente da posição dos núcleos e isso significa que esses dois termos serão diferentes para cada configuração espacial dos núcleos. Sendo assim, para cada configuração espacial dos núcleos é necessário resolver a equação 5 para obter a energia do sistema E_{BO} . Apesar disso, o termo V_{nn} é uma constante adicionada ao operador $\hat{H}_{ele}$ e, portanto, caso seja negligenciado na equação 5 o resultado final de energia é reduzido em V_{nn} . Levando isso em consideração, a equação 5 é simplificada na equação 7:

$$\hat{H}_{ele}\psi_{ele} = E_{ele}\psi_{ele} , \quad (7)$$

em que, E_{ele} é a energia eletrônica sem contabilizar a repulsão interatômica.

Desse modo, para cada possível configuração espacial dos átomos do problema obtém-se uma energia E_{ele} que deve ser adicionada com o termo de repulsão entre os núcleos V_{nn} para obter a energia do respectivo sistema. O conjunto de diversas configurações espaciais distintas pode ser utilizado para construir uma superfície de energia potencial (em inglês, PES) empregada para o estudo do caminho de reação de um sistema, por exemplo (LEVINE et al., 2009; SZABO; OSTLUND, 1996).

2.1.2 Princípio variacional

A TISE não pode ser solucionada analiticamente para problemas mais complexos que o átomo de hidrogênio, porque o termo de repulsão elétron-elétron $\hat{V}_{ee}(r)$ faz com que qualquer solução analítica seja impraticável, já que, a função de onda real não é separável. Nesse sentido, o princípio variacional permite aproximar uma solução da TISE sem que seja necessário uma solução exata tornando viável a utilização de tal equação para o estudo de sistemas quânticos (LEVINE et al., 2009).

O objetivo principal da resolução da TISE, no contexto da química, é o cálculo da energia real do sistema no estado fundamental E_1 que é o resultado do valor esperado do operador Hamiltoniano, conforme equação 8:

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \int \psi^* \hat{H} \psi d\tau = E_1 . \quad (8)$$

Sendo assim, segundo o princípio variacional é possível calcular o valor esperado do Hamiltoniano de um sistema utilizando uma função de onda de teste aproximada (ϕ) e o resultado de energia obtido será sempre maior que o valor da energia real do sistema, ou igual caso $\phi = \psi$, conforme enunciado na equação 9 (LEVINE et al., 2009; SZABO; OSTLUND, 1996):

$$\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle = \frac{\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} \geq E_1 . \quad (9)$$

A função de onda de teste aproximada ϕ é considerada válida se for qualquer função que seja unívoca, contínua, quadraticamente integrável e que satisfaça às condições de contorno do sistema (LEVINE et al., 2009; SZABO; OSTLUND, 1996). A prova desse resultado pode ser vista no livro LEVINE et al. (2009) no capítulo 8. Nos casos em que a função de onda de teste já seja normalizada, a equação 9 é simplificada na equação 10:

$$\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle = \int \phi^* \hat{H} \phi d\tau \geq E_1 . \quad (10)$$

A equação 10 fornece a base do princípio variacional, no qual é possível ajustar os parâmetros da função de onda de teste escolhida em um processo de minimização do valor esperado da energia. Nesse procedimento, a função de onda é sucessivamente modificada

até que a variação da energia obtida se torne inferior a um limiar pré-estabelecido, indicando que foi alcançada a melhor aproximação possível para a energia do estado fundamental dentro do conjunto de funções considerado.

2.1.3 Antissimetria da função de onda e spin

Em 1921 e 1922, um experimento foi conduzido por *Stern* e *Gerlach* para avaliar o comportamento do momento magnético dos átomos e definir se era contínuo ou discreto (STERN; GERLACH, 1922). O resultado desse experimento levou a conclusão de que os momentos magnéticos observados possuíam somente dois valores específicos da componente Z (μ_z) ao contrário da expectativa de que poderia assumir qualquer valor. O nome desse fenômeno ficou inicialmente conhecido como "espaço quantizado". Os experimentalistas determinaram os dois valores de momento magnético como μ_z^+ ou " μ_z para cima" e μ_z^- ou " μ_z para baixo". Essas variáveis são proporcionais ao spin do elétron, S_z^+ e S_z^- que detêm valores iguais a $+\frac{\hbar}{2}$ e $-\frac{\hbar}{2}$, respectivamente. A escolha da componente Z foi arbitrária e tornou-se convenção utilizá-la (SAKURAI; TUAN, 1994).

A ideia de um momento angular intrínseco ao elétron surgiu alguns anos depois em 1925 com a tentativa de *Uhlenbeck* e *Goudsmit* de explicar algumas linhas espectrais dos elementos químicos (UHLENBECK; GOUDSMIT, 1926; LEVINE et al., 2009). Porém, na mecânica quântica não-relativística, o momento angular de spin não surge naturalmente durante a construção matemática. Foi apenas em 1928 que *Dirac* propôs uma mecânica quântica relativística, na qual a existência do spin apareceu de forma natural a partir da dedução matemática (DIRAC, 1928; LEVINE et al., 2009).

Além disso, sabendo que os elétrons são partículas idênticas, ou seja, são indistinguíveis, ao considerarmos uma função de onda, a troca das variáveis de um elétron por outro poderia teoricamente gerar dois resultados matemáticos: permanecer com o mesmo sinal ou trocar de sinal, ou seja, ser uma função de onda simétrica ou antissimétrica. Para o caso dos elétrons, a função antissimétrica é a única que consegue descrevê-los completamente, e isso foi constatado por *Dirac* em 1926, tanto em trabalhos teóricos quanto em resultados experimentais e, posteriormente, foi comprovado em 1940 por *Wolfgang Pauli* através da teoria quântica relativística (PAULI, 1940; LEVINE et al., 2009).

A necessidade de que a função de onda dos elétrons seja antissimétrica decorre do postulado que determina que partículas idênticas com spin fracionário devem ser descritas por funções de onda antissimétricas, enquanto aquelas com spin inteiro são descritas por funções simétricas. Esses tipos de partículas são conhecidas como Férmions e Bósons, respectivamente. Sendo assim, para utilizar a abordagem não-relativística e realizar uma descrição completa dos elétrons, é necessário incluir a coordenada referente ao seu spin na função de onda de tal forma que a função de onda seja antissimétrica.

Um exemplo genérico dessa antissimetria é enunciado na equação 11, que descreve

a troca do elétron 1 pelo elétron 2 (LEVINE et al., 2009):

$$\psi(r_1, \theta_1, \phi_1, \omega_1, r_2, \theta_2, \phi_2, \omega_2, \dots, r_N, \theta_N, \phi_N, \omega_N) = -\psi(r_2, \theta_2, \phi_2, \omega_2, r_1, \theta_1, \phi_1, \omega_1, \dots, r_N, \theta_N, \phi_N, \omega_N) , \quad (11)$$

em que, r, θ, ϕ são as variáveis espaciais e ω é a variável de spin para cada um dos elétrons.

2.1.4 Método *Hartree-Fock* (HF)

A função de onda não é separável devido ao termo $\hat{V}_{ee}$ do Hamiltoniano presente na equação 4, o qual corresponde a repulsão entre elétrons, tornando seu tratamento mais difícil. Desse modo, para propor uma função de onda que obedeça a antissimetria e seja compatível com o método variacional, a correlação entre elétrons é negligenciada. Isso possibilita que a função de onda seja escrita como uma multiplicação de funções, em que cada uma dessas funções dependem somente de um elétron, conforme equação 12 (SZABO; OSTLUND, 1996):

$$\psi = f_1(r_1, \theta_1, \phi_1, \omega_1) f_2(r_2, \theta_2, \phi_2, \omega_2) \cdots f_n(r_N, \theta_N, \phi_N, \omega_N) , \quad (12)$$

em que, $f_1, f_2 \cdots f_n$ são spin-orbitais.

Essas funções são denominadas como spin-orbitais, pois contêm a parte espacial do elétron, denominado de orbital, e outra parte que representa a função de spin do elétron, conforme exemplificado na equação 13:

$$\begin{aligned} f_1(q_1) &= \Phi_1(r_1, \theta_1, \phi_1) \alpha(\omega_1) , \\ f_2(q_2) &= \Phi_1(r_2, \theta_2, \phi_2) \beta(\omega_2) , \\ &\vdots \end{aligned} \quad (13)$$

em que Φ_1 é um orbital espacial, r_1, θ_1, ϕ_1 e r_2, θ_2, ϕ_2 são as coordenadas espaciais em coordenadas esféricas, α e β são as funções que representam os dois possíveis spins e ω_1 e ω_2 são as coordenadas de spin, para o elétron 1 e elétron 2, respectivamente. As variáveis q_1 e q_2 simplificam a notação representando as variáveis espaciais e de spin para cada elétron. As funções de spin $\alpha(\omega)$ e $\beta(\omega)$ são ortonormais, satisfazendo $\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1$ e $\langle \alpha | \beta \rangle = 0$.

Para facilitar a notação, nas próximas equações será adotado a variável q com o respectivo número correspondente ao elétron ou somente o número correspondente ao elétron em alguns casos.

2.1.4.1 Determinante de *Slater*

A equação 12 apresenta a inclusão do spin, mas ainda não inclui a antissimetria apresentada de forma genérica na equação 11 e, por isso, não é uma função de onda válida

para descrever um sistema contendo elétrons. Para resolver esse problema, é possível utilizar os spin-orbitais em conjunto com um determinante de *Slater*, uma técnica matemática que utiliza um sistema de matriz e seu respectivo determinante para escrever a função de onda.

Ao considerar um sistema exemplo que contenha dois elétrons, utiliza-se o determinante de uma matriz para escrever a função de onda mantendo os elétrons indistinguíveis e incluindo o princípio da antissimetria, conforme pode ser visto na equação 14:

$$\psi(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} f_1(q_1) & f_2(q_1) \\ f_1(q_2) & f_2(q_2) \end{vmatrix}. \quad (14)$$

Nessa equação, o termo $\frac{1}{\sqrt{2}}$ é uma constante de normalização que permite que a função de onda seja normalizada (LEWARS, 2016). Esse tipo de função de onda pode ser generalizado para qualquer quantidade de elétrons e recebe o nome de Determinante de *Slater*

$$\psi(q_1, q_2, \dots, q_N) = D = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} f_1(q_1) & f_2(q_1) & \cdots & f_n(q_1) \\ f_1(q_2) & f_2(q_2) & \cdots & f_n(q_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ f_1(q_N) & f_2(q_N) & \cdots & f_n(q_N) \end{vmatrix}. \quad (15)$$

A matriz é organizada de tal forma que cada linha represente cada um dos elétrons e cada coluna represente cada um dos spin-orbitais. Desse modo, os elétrons são tratados matematicamente de forma indistinguível, pois o sistema é representado por uma combinação antissimétrica de produtos de spin-orbitais, de modo que não seja possível distinguir qual elétron ocupa qual orbital. Além disso, é possível calcular o determinante para obter a função de onda completa e esse processo matemático insere sinais negativos em alguns termos implicando na antissimetria da função de onda, conforme exemplificado na equação 11, em que a troca de dois elétrons por meio da troca de duas linhas gera uma função de onda com sinal invertido. No caso em que duas colunas sejam iguais, ou seja, dois elétrons ocupem o mesmo spin-orbital o determinante tem o valor zero em concordância com o princípio de exclusão de *Pauli*.

O resultado da utilização de uma função de onda antissimétrica leva ao princípio de exclusão de Pauli que indica que não é possível encontrar dois elétrons na mesma posição espacial e com mesmo spin simultaneamente (SZABO; OSTLUND, 1996; LEVINE et al., 2009).

2.1.4.2 Energia de um determinante de *Slater*

Levando em consideração o princípio variacional, o determinante de *Slater* é uma função de onda de tentativa válida e pode ser utilizada para calcular a energia do sistema. Entretanto, a função de onda real do sistema não é separável como o determinante de

Slater e, por isso, a energia calculada utilizando-o será sempre maior que a energia real do sistema. Ainda assim, a energia calculada utilizando tal função é próxima da real e pode ser manipulada de forma que se aproxime mais ainda da energia real. Desse modo, pode-se enunciar a equação 16:

$$\langle \phi | \hat{H}_{ele} | \phi \rangle = \langle D | \hat{H}_{ele} | D \rangle = w , \quad (16)$$

onde w corresponde ao valor esperado do $\hat{H}_{ele}$ que representa a energia e D que é a função de onda genérica no formato de um único determinante de *Slater* contida na equação 15.

Para expandir o determinante da matriz de *Slater*, pode-se utilizar o produto da diagonal principal da matriz, designado por Π , e o operador $\hat{C}$ que contém todas as permutações possíveis entre as coordenadas dos elétrons. Esses termos podem ser observados na equação 17, respectivamente:

$$\begin{aligned} \Pi &= f_1(q_1) f_2(q_2) \dots f_n(q_N) , \\ \hat{C} &= \frac{1}{\sqrt{N!}} (1 - \sum_{ij} P_{ij} + \sum_{ijk} P_{ijk} - \dots) , \end{aligned} \quad (17)$$

onde $\sum_{ij} P_{ij}$ representa uma simples troca da coordenada de dois elétrons, $\sum_{ijk} P_{ijk}$ representa a dupla troca entre três elétrons e assim por diante. Utilizando a equação 16 e a equação 17, é possível formular uma nova expressão apresentada na equação 18:

$$w = \langle D | \hat{H}_{ele} | D \rangle = \langle \hat{C} \Pi | \hat{H}_{ele} | \hat{C} \Pi \rangle . \quad (18)$$

Considerando que $[\hat{H}_{ele}, \hat{C}] = 0$ e $\hat{C} \hat{C} \Pi = \sqrt{N!} \hat{C} \Pi$, a equação 18 resulta na equação 19:

$$w = \sqrt{N!} \langle \Pi | \hat{H}_{ele} | (1 - \sum_{ij} P_{ij} + \sum_{ijk} P_{ijk} - \dots) \Pi \rangle . \quad (19)$$

O passo a passo para a simplificação da equação 19 é extenso e será omitido, mas pode ser verificado no livro do JENSEN (1999) no capítulo 3.3 e no livro do SZABO; OSTLUND (1996) no capítulo 3.2.2. O resultado dessa simplificação, assumindo orbitais ortonormais, é dado pela equação 20 e suas componentes na equação 21:

$$w = \sum_i^N h_i + \sum_i^N \sum_{j>i}^N (J_{ij} - K_{ij}) + V_{nn} , \quad (20)$$

onde:

$$\begin{aligned} h_i &= \langle \phi_i(1) | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} | \phi_i(1) \rangle , \\ J_{ij} &= \langle \phi_i(1) \phi_j(2) | \frac{1}{r_{ij}} | \phi_i(1) \phi_j(2) \rangle , \\ K_{ij} &= \langle \phi_i(1) \phi_j(2) | \frac{1}{r_{ij}} | \phi_i(2) \phi_j(1) \rangle , \end{aligned} \quad (21)$$

onde h_i são as integrais que tratam somente de um elétron, J_{ij} são as integrais de *Coulomb*, K_{ij} são as integrais de troca e V_{nn} é a energia de repulsão entre núcleos que é uma constante.

A equação 20 contém a expressão simplificada para o cálculo da energia de um sistema que utiliza o determinante de *Slater* como função de onda. Apesar disso, a energia obtida nessa equação não é a menor possível porque os spin-orbitais não são ajustados de forma específica. Para isso é utilizado o método de *Lagrange* que possibilita variar os spin-orbitais até encontrar o melhor conjunto de parâmetros que minimiza a energia calculada e a aproxima do valor real, levando em consideração um grau de precisão previamente estabelecido. Para esse procedimento, ao invés de considerar somente um spin-orbital em cada elemento da matriz, é considerado uma combinação linear de spin-orbitais e os coeficientes dessa combinação são modificados de modo que ocorra a diminuição da energia calculada. O método de *Lagrange* pode ser utilizado nesse procedimento de minimização de energia devido à necessidade de garantir que os conjuntos de spin-orbitais permaneçam ortogonais e normalizados durante o processo de minimização de energia. A expressão matemática desse método está descrita na equação 22 (JENSEN, 1999):

$$L = W - \sum_{ij}^N \lambda_{ij} (\langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{ij}) , \quad (22)$$

onde λ_{ij} são os multiplicadores de *Lagrange* e δ_{ij} é o termo responsável pelas pequenas variações.

Para a resolver a expressão da equação 22 é utilizado o método diferencial e após manipulações matemáticas é possível escrever a expressão contida na equação 23:

$$\delta L = \sum_i^N (\langle \delta \phi_i | \hat{F}_i | \phi_i \rangle + \langle \phi_i | \hat{F}_i | \delta \phi_i \rangle) - \sum_{ij}^N \lambda_{ij} (\langle \delta \phi_i | \phi_j \rangle + \langle \phi_i | \delta \phi_j \rangle) , \quad (23)$$

onde $\hat{F}_i$ é chamado de operador *Fock*,

$$\hat{F}_i = h_i + \sum_{j \neq i}^N (\hat{J}_j - \hat{K}_j) , \quad (24)$$

sendo que, $\hat{J}_j$ é o operador de *Coulomb* e $\hat{K}_j$ é o operador Troca, e são definidos conforme equação 25:

$$\begin{aligned} \hat{J}_j | \phi_i(2) \rangle &= \langle \phi_j(1) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_j(1) \rangle | \phi_i(2) \rangle , \\ \hat{K}_j | \phi_i(2) \rangle &= \langle \phi_j(1) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_i(1) \rangle | \phi_j(2) \rangle . \end{aligned} \quad (25)$$

A expressão contida na equação 23 quando comparada com a expressão inicial da equação 22 demonstra que o operador de *Fock* está associado a variação da energia total do

sistema. Além disso, observando a equação 24 pode-se concluir que a construção do operador de *Fock* depende do conhecimento de todos os conjuntos de spin-orbitais e, conseqüentemente, dos coeficientes lineares associados (JENSEN, 1999).

Utilizando a propriedade dos complexos conjugados e transformando a matriz dos multiplicadores de *Lagrange* em uma matriz diagonal é possível obter a equação 26:

$$\hat{F}_i \phi'_i = \varepsilon_i \phi'_i, \quad (26)$$

onde ϕ'_i é um conjunto de spin-orbitais canônicos, cuja parte espacial corresponde a um orbital molecular, $\hat{F}_i$ é o operador de *Fock* para o i-ésimo spin-orbital e ε_i são os multiplicadores de *Lagrange* para o i-ésimo spin-orbital.

O valor de ε_i pode ser interpretado como a energia de cada spin-orbital e a energia total do sistema pode ser escrita como na equação 27 (LEVINE et al., 2009):

$$w = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N (J_{ij} - K_{ij}) + V_{nn}, \quad (27)$$

onde:

$$\varepsilon_i = \langle \phi'_i | \hat{F}_i | \phi'_i \rangle = h_i + \sum_j^N (J_{ij} - K_{ij}). \quad (28)$$

O conjunto de equações representado na expressão da equação 26 depende da utilização de um método iterativo. Isso ocorre porque a resolução da expressão para o primeiro spin-orbital necessita do conhecimento dos coeficientes de todos os spin-orbitais que são utilizados para construir o operador de *Fock* para o primeiro spin-orbital. Desse modo, inicia-se com coeficientes de tentativa, monta-se o operador de *Fock*, resolve-se a equação 26, obtêm-se novos coeficientes e as energias dos spin-orbitais repetindo-se o processo até que não haja variação expressiva da energia dos spin-orbitais. Nesse ponto, obtêm-se os spin-orbitais de campo auto consistente que podem ser utilizados para calcular a energia total do sistema (JENSEN, 1999; LEVINE et al., 2009).

Essa metodologia leva em consideração a repulsão elétron-elétron utilizando a aproximação de um campo médio, o que constitui a essência da aproximação de HF, onde o operador de *Fock* descreve a energia cinética do elétron e suas interações de repulsão e atração contra todos os outros elétrons ao mesmo tempo (LEVINE et al., 2009).

2.1.4.3 Conjunto de bases

O método auto consistente permite a diminuição da energia calculada a cada iteração por meio da modificação dos coeficientes dos spin-orbitais. Apesar disso, para aumentar a flexibilidade do método e, conseqüentemente, sua precisão, foi proposto por Roothann, em 1951, que cada spin-orbital deveria ser escrito como uma expansão linear em um conjunto

de funções de base. Desse modo, cada spin-orbital contido no conjunto de spin-orbitais canônicos da equação 26 passa a ser escrito conforme equação 29:

$$\phi'_i = \sum_{\alpha} c_{\alpha i} \chi_{\alpha}, \quad (29)$$

em que, $c_{\alpha i}$ são os coeficientes e χ_{α} são as funções de base escolhidas.

O efeito prático da utilização dessa expansão linear é a possibilidade de otimizar os coeficientes que passam a compor cada spin-orbital, além dos coeficientes do conjunto de spin-orbitais que já são otimizados no método iterativo. Dessa forma, a precisão do método aumenta porque existe maior flexibilidade matemática para que seja obtido um valor de energia menor. As funções matemáticas que podem ser utilizadas como funções de base devem obedecer a condição de contorno: quando $r \rightarrow \infty$ então $\chi_{\alpha} \rightarrow 0$.

Dentre as possíveis funções, existe um conjunto de funções que formam os orbitais conhecidos como orbitais do tipo *Slater* (em inglês, STOs) em que sua construção é semelhante aos orbitais exatos do átomo de hidrogênio. Esse conjunto está apresentado na equação 30:

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \phi) = N \cdot Y_l^m(\theta, \phi) \cdot r^{n-1} \cdot e^{-\zeta r}, \quad (30)$$

em que, N é a constante de normalização, $Y_l^m(\theta, \phi)$ são os esféricos harmônicos, r^{n-1} define os nós radiais e ζ é o expoente dos orbitais de *Slater*.

As STOs obedecem a condição de contorno, mas apresentam integrais que são matematicamente complicadas de serem resolvidas computacionalmente, impactando diretamente no tempo de processamento de um cálculo. Uma alternativa para esse problema são os orbitais conhecidos como orbitais do tipo Gaussiano (em inglês, GTOs), desenvolvidos por S. F. Boys em 1950 (HANDY et al., 1996; LEVINE et al., 2009). Tal conjunto de funções pode ser visto na equação 31:

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \phi) = N \cdot Y_l^m(\theta, \phi) \cdot r^{(2n-2-l)} \cdot e^{-\zeta r^2}, \quad (31)$$

em que, N é a constante de normalização, $Y_l^m(\theta, \phi)$ são os esféricos harmônicos, $r^{(2n-2-l)}$ define os nós radiais e ζ é o expoente dos orbitais do tipo Gaussiano. Os esféricos harmônicos em conjunto com o termo que define os nós radiais são os responsáveis por definirem se a GTO será do tipo s, tipo p, tipo d ou outros tipos. Esses tipos estão correlacionados com o formato espacial dos orbitais obtidos para um átomo do tipo hidrogenóide.

A construção das GTOs é similar à das STOs, mas utiliza funções Gaussianas em vez de exponenciais, tendo como resultado um conjunto de funções mais fáceis de serem integradas levando a uma considerável redução no tempo de processamento computacional. Entretanto, as Gaussianas não comportam-se como esperado próximo aos núcleos porque não apresentam a cúspide característica das STOs e suas caudas diminuem mais rapidamente o que não representa muito bem locais distantes do núcleo. Para mitigar esses

problemas, é possível utilizar a combinação de uma grande quantidade de Gaussianas de modo que os comportamentos muito perto ou muito longe do núcleo passem a ser descritos corretamente. O uso de uma maior quantidade de funções tem como consequência o aumento do tempo computacional para sua resolução. Porém, no caso das Gaussianas, apesar desse aumento na quantidade de funções, o processamento permanece vantajoso em relação ao uso de STOs.

Devido ao que foi exposto, atualmente a grande maioria das metodologias são baseadas em combinações específicas de GTOs, centradas nos núcleos, em proporções que são otimizadas e definidas. Desse modo, ao resolver um problema poliatômico, para cada tipo de átomo é definido um conjunto de GTOs contendo os tipos diferentes de orbitais (s, p, d, ...) que melhor descrevem cada átomo, em seguida esses conjuntos são centrados em cada núcleo de cada átomo do problema. Entretanto, com o intuito de descrever o problema apresentado de forma ainda mais precisa, é possível utilizar mais de um conjunto de GTOs para cada tipo de átomo. Isso é realizado utilizando duas, três ou mais vezes o mesmo conjunto de GTOs definido, mas com valores de zeta diferentes. Esses tipos de conjuntos de base são conhecidas como *Duplo Zeta*, *Triplo Zeta*, *Quádruplo Zeta* e *Quíntuplo Zeta*, sendo o primeiro nome referente a quantidade de conjuntos de funções de base. A vantagem de utilizar esse tipo de metodologia é que passa a ser possível modular o tamanho da função, por meio do coeficiente zeta, resultando em um melhor ajuste para diferentes sistemas moleculares.

Durante a formação da ligação química, os orbitais atômicos são distorcidos e têm seus centros de carga deslocados levando a um erro durante os cálculos. Por isso, é necessário permitir esse tipo de polarização o que leva a outra metodologia amplamente utilizada que é a adição de um conjunto de bases contendo tipos de orbitais maiores que os tipos de orbitais de valência do átomo, por exemplo a utilização de orbitais do tipo p para átomos de hidrogênio que são formados por orbitais do tipo s. Essa metodologia, conhecida como funções polarizadas, permite a modelagem dos átomos de tal forma que ao realizarem as ligações químicas o efeito de polarização é contabilizado de forma mais precisa.

2.1.5 Teoria do funcional da densidade

Na seção 2.1.4 foi possível discutir como calcular a energia de um sistema utilizando o método HF. Para isso, é necessário realizar aproximações como a de *Born-Oppenheimer*, utilizar técnicas matemáticas como o princípio variacional e o determinante de *Slater* e empregar conjuntos de funções de base para escrever a função de onda. Essa metodologia foi discutida anteriormente com o intuito de gerar uma base de conhecimento que possibilite o entendimento do DFT. Essa é uma técnica que foi desenvolvida em 1964 por *Pierre Hohenberg* e *Walter Kohn* e será apresentada a seguir (HOHENBERG; KOHN, 1964; LEVINE et al., 2009).

Para entender o desenvolvimento matemático do DFT, é necessário explicar que uma

função $f(x)$ é uma regra que associa um conjunto de variáveis a outro conjunto numérico, enquanto o funcional é uma regra que associa uma função a um resultado numérico. O funcional é denotado por $A[f]$ onde f é a função que é transformada pelo funcional $A[\]$ em um número (LEVINE et al., 2009; JENSEN, 1999).

Além disso, outro conceito importante é a densidade que de forma geral é a razão entre a quantidade de alguma entidade (massa, elétrons, etc) e o volume. Portanto, a densidade eletrônica pode ser descrita como a probabilidade de encontrar um elétron em um elemento de volume do sistema. Nessa definição é utilizado a probabilidade porque o elétron possui um comportamento dual e é descrito pela função de onda impedindo que seja interpretado como uma quantidade.

Para calcular a probabilidade de encontrar o elétron 1 em um elemento de volume, independente de onde estejam os outros elétrons, basta resolver a expressão 32:

$$\sum_{m_s} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} |\psi(\vec{\mathbf{r}}_1, \dots, \vec{\mathbf{r}}_n, m_{s1}, \dots, m_{sn})|^2 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N, \quad (32)$$

onde $\vec{\mathbf{r}}$ representa as coordenadas espaciais e m_s as coordenadas de spin para cada elétron, sendo que, $\sum_{m_s} = \sum_{m_{s1}} \dots \sum_{m_{sn}}$ indica todos os somatórios para todos os spins de todos os elétrons.

A expressão 32 é igual para outros elétrons bastando substituir o respectivo elemento de volume. Entretanto, como os elétrons são indistinguíveis a probabilidade para cada um dos elétrons é a mesma, levando a equação 33:

$$\rho_0(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}_1) = N \sum_{m_s} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} |\psi(\vec{\mathbf{r}}_1, \dots, \vec{\mathbf{r}}_n, m_{s1}, \dots, m_{sn})|^2 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N. \quad (33)$$

A equação 33 é uma equação geral para o cálculo da densidade eletrônica de um sistema no estado fundamental utilizando a função de onda. Portanto, caso seja possível definir a função de onda do sistema, também é possível definir a sua densidade eletrônica utilizando essa equação.

O DFT é baseado em densidade eletrônica e isso o torna diferente dos métodos que tentam obter a função de onda como o HF, por exemplo. A diferença nesse caso é que a função de onda não tem significado físico enquanto a densidade eletrônica é uma propriedade observável que pode ser medida experimentalmente por diversas técnicas (LEWARS, 2016; LEVINE et al., 2009). Além disso, a função de onda depende de 4 variáveis para cada elétron do sistema (3 variáveis espaciais e 1 de spin) enquanto a densidade eletrônica depende somente de 3 variáveis espaciais independentemente da quantidade de elétrons do sistema, o que pode tornar sua solução mais simples mesmo para sistemas maiores (LEVINE et al., 2009).

Dito isso, o primeiro teorema provado por *Hohenberg e Kohn* em 1964 indica que para moléculas dentro da aproximação de BO com estado fundamental não degenerado é

possível determinar as propriedades eletrônicas sem a função de onda. Para isso, basta que seja conhecido a densidade eletrônica do estado fundamental (ρ_0) e o funcional que associe essa função com as propriedades eletrônicas. Ademais, o teorema afirma que um funcional que conecta diretamente a densidade eletrônica do estado fundamental com a energia do sistema existe, mas não define qual é esse funcional (LEVINE et al., 2009; LEWARS, 2016; HOHENBERG; KOHN, 1964),

$$E_0 = E_0[\rho_0] . \quad (34)$$

O objetivo principal por trás do método de DFT é conseguir aproximar tal funcional para que seja possível calcular a energia ou outra propriedade de forma direta sem que seja necessário a resolução da função de onda.

Para construir esse funcional, pode-se começar utilizando o Hamiltoniano eletrônico da equação 6 como referência (LEVINE et al., 2009; JENSEN, 1999). A energia do sistema, nas abordagens que resolvem a função de onda, é o valor esperado do operador Hamiltoniano que é dividido em três componentes. Portanto, utilizando isso como referência, considera-se que o funcional da energia também deva ser dividido em três partes, com cada uma delas representando o valor esperado de cada componente, conforme equação 35:

$$E_0 = E_0[\rho_0] = \bar{T}_e[\rho_0] + \bar{V}_{ne}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0] , \quad (35)$$

onde $\bar{T}_e[\rho_0]$ é o valor esperado da contribuição da energia cinética, $\bar{V}_{ne}[\rho_0]$ corresponde ao valor esperado da atração entre núcleos e elétrons e $\bar{V}_{ee}[\rho_0]$ é o valor esperado da repulsão entre elétrons. A barra sob cada termo foi utilizada para simplificar a notação de modo a indicar que são valores esperados.

É importante lembrar que o termo V_{ne} do Hamiltoniano eletrônico da equação 6 contém o somatório da repulsão de cada elétron contra cada um dos núcleos conforme equação 36:

$$V_{ne} = \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} = \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) , \quad (36)$$

onde $v(\mathbf{r}_i) = \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}}$ e $v(\mathbf{r}_i)$ pode ser definido como o potencial externo que o elétron i está submetido.

Inicialmente, todos os funcionais da equação 35 são desconhecidos, mas *Hohenberg* e *Kohn*, com o primeiro teorema, demonstraram que a densidade de probabilidade de um elétron no estado fundamental (ρ_0) determina a energia, a função de onda e todas as propriedades eletrônicas incluindo o potencial externo $v(\mathbf{r}_i)$ e, conseqüentemente, $\bar{V}_{ne}[\rho_0]$, conforme equação 37 (LEVINE et al., 2009):

$$\bar{V}_{ne} = \langle \psi_0 | \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) | \psi_0 \rangle = \int \rho_0(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} . \quad (37)$$

A prova matemática dessa expressão pode ser vista de forma detalhada no capítulo 16.5 do livro LEVINE et al. (2009).

O termo $\bar{V}_{ne}[\rho_0]$ depende parametricamente das coordenadas dos núcleos, portanto é importante ressaltar que a energia resultante na equação 35 tem dependência direta com o potencial externo e deveria ser escrita como $E_{0,v}[\rho_0]$, mas por conveniência o subscrito será omitido (LEVINE et al., 2009). Além disso, os funcionais $\bar{T}_e[\rho_0]$ e $\bar{V}_{ee}[\rho_0]$ não dependem das coordenadas dos núcleos e, portanto, são universais para qualquer sistema, mas ainda é necessário que sejam conhecidos para que seja possível calcular a energia e outras propriedades eletrônicas do sistema (LEVINE et al., 2009).

Para tentar solucionar esse problema, *Kohn e Sham*, em 1965, desenvolveram uma metodologia que, em princípio, é capaz de fornecer resultados exatos para ρ_0 e E_0 , sem dependência com a função de onda. Entretanto, as equações de *Kohn-Sham* (KS) contêm funcionais desconhecidos que precisam ser aproximados, o que implica em um resultado aproximado.

A ideia inicial do método é considerar um sistema fictício de referência s , em que os elétrons não interagem entre si. Esse sistema tem uma densidade eletrônica ρ_s que é definida de tal forma que $\rho_s(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r})$. Como os elétrons não interagem entre si, o operador Hamiltoniano desse sistema de referência é indicado pela equação 38:

$$\hat{H}_s = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N v_s(\mathbf{r}_i) \equiv \sum_{i=1}^N \hat{h}_i^{KS}, \quad (38)$$

onde $\hat{h}_i^{KS}$ é o Hamiltoniano de um elétron de *Kohn-Sham*.

O sistema s não tem interação entre os elétrons e isso pode ser correlacionado diretamente com a ideia discutida na seção 2.1.4.2 em que a função de onda do sistema é o determinante de *Slater* escrito utilizando spin-orbitais. A função de onda escrita desse modo, na abordagem do método HF é considerada aproximada, mas é a função de onda exata para o sistema de referência s (LEVINE et al., 2009; JENSEN, 1999).

Portanto, a equação 39 apresenta a função de onda do sistema fictício s como sendo um produto antissimétrico de spins-orbitais de *Kohn-Sham* u_i^{KS} (determinante de *Slater*),

$$\psi_{s,0} = |\mu_1^{KS} \mu_2^{KS} \dots \mu_n^{KS}|, \quad (39)$$

onde $\mu_i^{KS} = \theta_i^{KS} \sigma_i$ em que θ_i^{KS} é o orbital espacial de *Kohn-Sham* e σ_i é a função de spin. Os spin-orbitais são preenchidos somente com um elétron, mas elétrons com spins diferentes podem ocupar o mesmo orbital espacial conforme discutido no método HF (LEVINE et al., 2009; JENSEN, 1999).

O orbital espacial de *Kohn-Sham* θ_i^{KS} é uma autofunção do operador de um elétron de *Kohn-Sham* $\hat{h}_i^{KS}$, conforme pode ser observado na equação 40:

$$\hat{h}_i^{KS} \theta_i^{KS} = \epsilon_i^{KS} \theta_i^{KS}, \quad (40)$$

onde ϵ_i^{KS} é a energia dos orbitais de *Kohn-Sham*.

Comparando o Hamiltoniano eletrônico de um sistema real $\hat{H}_{ele}$ e o Hamiltoniano de *Kohn-Sham* $\hat{h}_i^{KS}$ pode-se escrever a equação 41:

$$\hat{H}_\lambda = \hat{T} + \sum_{i=1}^N v_\lambda(\mathbf{r}_i) + \lambda \hat{V}_{ee} , \quad (41)$$

onde $0 \leq \lambda \leq 1$ em que $\lambda = 0$ é o sistema de referência com elétrons não interagentes, $\lambda = 1$ é o sistema real contabilizando toda a interação e os valores intermediários são tais para que a densidade eletrônica do sistema de referência s seja igual a densidade eletrônica real.

Para o sistema de referência s , $\lambda = 0$, o termo $\bar{T}_e[\rho_0]$ da equação 35 é igual a $\bar{T}_s[\rho_0]$ e esse é conhecido, exato e análogo a expressão clássica assim como no Hamiltoniano eletrônico. Esse funcional pode ser visto na equação 42 (JENSEN, 1999):

$$\bar{T}_s[\rho_0] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \psi_{s,0} | \nabla_i^2 | \psi_{s,0} \rangle , \quad (42)$$

onde $\psi_{s,0}$ é a função de onda do estado fundamental do sistema de referência s .

A regra de *Condom-Slater*, utilizada no processo iterativo de construção do operador de *Fock*, transforma a equação 42 na forma da equação 43:

$$\bar{T}_s[\rho_0] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \theta_i^{KS} | \nabla_i^2 | \theta_i^{KS} \rangle , \quad (43)$$

onde θ_i^{KS} são os orbitais espaciais de *Kohn-Sham*.

Ao definir a equação 43, o funcional da energia para o sistema s , onde $\lambda = 0$ na equação 41, é totalmente elucidado porque os dois termos que os compõem são conhecidos. Entretanto, o objetivo final do método de *Kohn-Sham* é encontrar os funcionais para construir o cálculo de energia de um sistema real, ou seja, que contém interação entre os elétrons. Nesse sentido, o funcional de energia cinética $\bar{T}_e[\rho_0]$ contém uma pequena parte correspondente a interferência causada pela interação dos elétrons do sistema real (LEVINE et al., 2009; JENSEN, 1999), conforme equação 44:

$$\bar{T}_e[\rho_0] = -\frac{1}{2} \langle \theta_i^{KS} | \nabla_i^2 | \theta_i^{KS} \rangle + \Delta \bar{T}_e[\rho_0] , \quad (44)$$

onde o primeiro termo corresponde ao funcional do sistema de referência s , conforme equação 43, e o segundo termo corresponde a interferência do sistema real.

Além do funcional $\bar{T}_e[\rho_0]$, o termo correspondente a energia de repulsão entre elétrons $\bar{V}_{ee}[\rho_0]$ pode ser tratado como a soma da repulsão clássica entre duas densidades eletrônicas e uma pequena correção para o valor real, conforme pode-se observar na

equação 45 (JENSEN, 1999):

$$\bar{V}_{ee}[\rho_0] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0(\mathbf{r}_i)\rho_0(\mathbf{r}_j)}{r_{ij}} d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j + \Delta \bar{V}_e[\rho_0] , \quad (45)$$

em que a repulsão clássica é análoga ao termo de *Coulomb* presente no HF.

Por fim, pode-se reescrever a equação 35 utilizando as equações 37, 44 e 45 para obter a energia total como:

$$E[\rho_0] = -\frac{1}{2} \langle \theta_i^{KS} | \nabla_i^2 | \theta_i^{KS} \rangle + \int \rho_0(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0(\mathbf{r}_i)\rho_0(\mathbf{r}_j)}{r_{ij}} d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j + \Delta \bar{T}_e[\rho_0] + \Delta \bar{V}_e[\rho_0] . \quad (46)$$

Assim, como discutido anteriormente, os três primeiros termos são conhecidos e dizem respeito às maiores contribuições para o valor da energia do sistema. Entretanto, os dois últimos termos, definidos como funcional de troca e correlação ($E_{xc}[\rho_0]$), não são conhecidos. O funcional de troca e correlação é uma pequena contribuição para a energia do sistema e pode ser construído de diversas formas diferentes dependendo do tipo de sistema que se deseja estudar.

A densidade eletrônica do sistema de referência s utiliza o determinante de *Slater* como função de onda, em que seus termos são os orbitais espaciais dos spin-orbitais de *Kohn-Sham* μ_i^{KS} . Essa definição está contida na equação 47 (LEVINE et al., 2009):

$$\rho_s = \rho_0 = \sum_{i=1}^N |\theta_i^{KS}|^2 , \quad (47)$$

onde a igualdade $\rho_s = \rho_0$ é um dos princípios da construção do sistema s , e θ_i^{KS} são os orbitais espaciais dos spin-orbitais de *Kohn-Sham*.

Finalmente, utilizando as equações 46 e 47 e considerando que conhecemos o funcional de troca e correlação é possível calcular a energia utilizando o segundo teorema de *Hohenberg e Kohn*, teorema variacional, que é similar ao princípio variacional. O teorema prova que qualquer função genérica de densidade eletrônica $\rho_*(\mathbf{r})$ que satisfaça $\int \rho_*(\mathbf{r}) = N$ e $\rho_*(\mathbf{r}) \geq 0$ fornece um valor de energia maior ou igual ao valor de energia do estado fundamental, conforme equação 48 (LEVINE et al., 2009):

$$E_1[\rho_*] \geq E_0[\rho_0] . \quad (48)$$

onde, se $\rho_* = \rho_0$, a igualdade é válida, caso contrário a energia será sempre maior.

A função de densidade da equação 47 aborda o sistema de referência s , porém pode ser tratada como uma função genérica na aplicação do teorema variacional, de modo que os coeficientes dos orbitais de *Kohn-Sham* sejam minimizados, reduzindo a energia. Os orbitais de *Kohn-Sham* devem ser minimizados mantendo a ortogonalidade o que é realizado por meio do método dos multiplicadores de *Lagrange*.

Além disso, similarmente ao que ocorre no método HF, a minimização da energia requer a definição dos termos do funcional de energia da equação 46. Para isso, é preciso determinar os orbitais de *Kohn-Sham*, que definem a função de densidade e, para isso, necessita-se da definição dos coeficientes. Portanto, é um processo iterativo em que inicia-se com a definição de coeficientes de tentativa para realizar o primeiro ciclo de minimização que gera novos orbitais de *Kohn-Sham*. Isso possibilita refazer o ciclo até que o processo seja interrompido por meio de um critério de parada.

Os multiplicadores de *Lagrange* geram as equações de *Kohn-Sham* que podem ser observadas na equação 49:

$$\hat{h}_i^{KS} \theta_i^{(KS)'} = \epsilon_i^{KS} \theta_i^{(KS)'}, \quad (49)$$

onde $\hat{h}_i^{KS}$ é o operador de *Kohn-Sham* de um elétron, ϵ_i^{KS} é a energia de cada orbital de *Kohn-Sham* e $\theta_i^{(KS)'}$ são os orbitais canônicos de *Kohn-Sham* após a transformação unitária para uma matriz diagonal.

Além disso, os orbitais de *Kohn-Sham* podem ser expandidos em um conjunto de funções de base, de forma análoga ao método HF. Vale ressaltar, ainda, que o funcional de troca e correlação real não é conhecido, mas diversos funcionais são criados para tentar aproximá-lo. Nesse sentido, para o desenvolvimento desses funcionais, após a sua formulação eles são utilizados no cálculo das propriedades de sistemas e os resultados obtidos são comparados com resultados experimentais. Desse modo, são gerados funcionais com o nível de precisão e o custo computacional que melhor viabilizem o estudo de um sistema específico. Caso o funcional de troca e correlação seja totalmente elucidado, as propriedades calculadas utilizando o DFT serão exatas.

2.1.5.1 Funcionais

O funcional de troca e correlação não é conhecido, mas para tentar aproximá-lo diversos funcionais foram desenvolvidos ao longo da história e permanecem em desenvolvimento até os dias atuais. Em geral, o desenvolvimento é feito considerando o funcional de troca e correlação sendo dividido em duas partes: o funcional de troca ($E_x[\rho]$) e o funcional de correlação ($E_c[\rho]$). A contribuição da energia do funcional $E_x[\rho]$ para a energia do sistema é substancialmente superior àquela do funcional $E_c[\rho]$. Apesar disso, ambos funcionais são desenvolvidos de forma separada ou combinados entre si, gerando funcionais exclusivamente de troca, funcionais exclusivamente de correlação ou funcionais de troca e correlação.

O desenvolvimento histórico dos funcionais iniciou-se com a construção dos funcionais denominados de aproximação da densidade local (em inglês, LDA). Esses são baseados na ideia de um sistema formado por um gás uniforme de elétrons interagentes cuja densidade eletrônica é constante, ou seja, o gradiente de densidade nesse caso é igual

a zero. São poucos sistemas reais que se aproximam das características de densidade eletrônica constante, sendo um exemplo os elétrons de condução dos metais. Baseado no LDA, foram criados os funcionais denominados de aproximação da densidade local com spin (em inglês, LSDA) que possuem a mesma ideia do precursor, mas nesse caso a densidade eletrônica passa a levar em consideração os spins, gerando um melhor resultado para cálculos do tipo *open-shell*. Esses dois tipos de funcionais ocupam o primeiro patamar da escada de Jacó, que é uma divisão feita para categorizar a complexidade e as melhorias de cada tipo de funcional, indicando que são funcionais que falham em algumas situações como o cálculo de energia de atomização e energia de dissociação (JENSEN, 1999; LEVINE et al., 2009).

Os funcionais que ocupam o segundo patamar da escada de Jacó são conhecidos como GGA e diferenciam-se dos funcionais do primeiro patamar pela inclusão de gradientes de densidade eletrônica na integração. Com essa inclusão, torna-se possível utilizar esses funcionais para calcular a energia de sistemas que não possuem densidade eletrônica constante, ou seja, a grande maioria dos sistemas existentes. Esses funcionais são amplamente difundidos porque geram resultados com um nível de precisão satisfatório frente o custo computacional e podem ser aplicados na maior parte dos sistemas (JENSEN, 1999; LEVINE et al., 2009).

Com o intuito de melhorar ainda mais os resultados proporcionados pelo seu precursor, surgiram os funcionais conhecidos como aproximação meta-generalizada do gradiente (em inglês, Meta-GGA). Esses funcionais, em comparação aos funcionais GGA que utilizam a primeira derivada, passam a adotar na integração a segunda derivada e os termos τ_α e τ_β conhecidos como densidade de energia cinética de *Kohn-Sham*. Que são os somatórios do gradiente dos orbitais *Kohn-Sham* ocupados pelos elétrons de spin α ou β . A inclusão de tais termos resulta em uma melhora da qualidade do resultado com um pequeno aumento no tempo de cálculo (LEVINE et al., 2009).

Conforme explicado anteriormente, a energia de correlação é a maior contribuição para a energia de troca e correlação, por isso é natural que a melhoria dos funcionais se apoie sobre a ideia de melhorar especificamente essa energia. Apesar das definições de energia de troca e energia de correlação serem diferentes entre as duas teorias, HF e DFT, a energia de troca do HF é exata. Sendo assim, foram criados os funcionais de quarto patamar na escada de Jacó, denominados de funcionais híbridos. Esses são a combinação de funcionais GGA, Meta-GGA e a energia de troca HF em proporções que são definidas para que os resultados se ajustem aos resultados experimentais ou aos resultados teóricos de metodologias mais robustas como o *Coupled-Cluster*, considerado o padrão ouro na química computacional. A inclusão da energia de troca HF nos funcionais híbridos impacta diretamente nos resultados obtidos para as energias de ativação que passam a apresentar resultados quantitativos mais precisos.

Além dos 4 patamares da escada de Jacó, novos funcionais, como os duplamente

híbridos por exemplo, continuam em desenvolvimento nos dias atuais, mas não serão abordados por não se tratar do escopo deste trabalho. Ademais, é importante ressaltar que, em um mesmo nível da escada de Jacó, não é possível afirmar categoricamente que um funcional é melhor ou pior que outro porque o desempenho de cada um deles depende do sistema aplicado e qual parâmetro se deseja calcular. Apesar disso, diversos trabalhos foram realizados para comparar os diferentes tipos de funcionais e, em geral, quanto maior o patamar da escada de Jacó, maior também é a precisão dos parâmetros calculados.

2.2 *Nanoclusters*

No contexto da química, *cluster* pode ser definido como um agregado de átomos ou moléculas, cuja quantidade varia de poucas até milhares de unidades. Além disso, cada unidade pode ser idêntica ou não com relação ao restante do grupo, sendo que as propriedades são distintas e dependem do tamanho e da composição. Segundo alguns autores (FERRANDO, 2016; SHANG et al., 2019; NI et al., 2018), os *clusters* são estruturas com pequenos tamanhos e pequenas quantidades de átomos, mas aqueles que apresentam tamanho até 2 nm e até algumas dezenas de átomos são classificados como *nanoclusters*. Esses apresentam propriedades únicas advindas de efeitos quânticos e, por isso, são materiais promissores que têm recebido atenção da comunidade científica. Além das propriedades, a estabilidade dos *nanoclusters* também é afetada pelo tamanho e composição, sendo que, existem quantidades específicas de átomos que geram estruturas com melhor estabilidade eletrônica, termodinâmica e estrutural. Esses valores são conhecidos como "números mágicos" e cada um deles podem formar simetrias conhecidas. Por exemplo, os *nanoclusters* com 38 e 201 átomos podem formar estruturas octaédricas, enquanto aqueles com 75 e 192 átomos resultam em estruturas decaédricas, e os com 13, 55 e 147 átomos formam estruturas icosaédricas (FERRANDO, 2016). Para esse trabalho, escolheu-se utilizar o *nanocluster* de cobre contendo 55 átomos. Essa estrutura foi escolhida devido ao seu tamanho intermediário ao mesmo tempo que é viável computacionalmente. Além disso, dentre os possíveis formatos, escolheu-se o formato de icosaedro por apresentar a menor energia, conforme discutido por NASCIMENTO et al. (2024).

2.3 Modelo *Blyholder*

Em 1964, George Blyholder desenvolveu o modelo *Blyholder* que ajuda a explicar qualitativamente como ocorre a adsorção do CO e porque ocorre preferencialmente via carbono. Esse modelo é utilizado como base para prever a força de adsorção e, consequentemente, qual será o comportamento frente ao processo de hidrogenação. Tais informações estão diretamente relacionadas a capacidade catalítica do *nanocluster* metálico (LI et al., 2015; RENDÓN-CALLE et al., 2018; BLYHOLDER, 1964).

O CO em seu estado gasoso possui uma ligação sigma (σ), formada pela superposição de um orbital híbrido sp_z do carbono e o orbital p_z do oxigênio, e duas ligações pi (π), geradas pela superposição dos orbitais p_x e p_y do carbono e os orbitais p_x e p_y do oxigênio. Nessa configuração, o orbital híbrido sp_z (HOMO) não ligante do carbono é preenchido por um par de elétrons enquanto o orbital s não ligante do oxigênio também é preenchido com um par de elétrons. Apesar das cargas formais parciais geradas em cada um dos átomos, a molécula é neutra.

Para que o CO coordene ao metal, as possibilidades são a superposição do orbital sp_z do carbono ou do orbital s do oxigênio com um orbital d vazio do metal. O orbital sp_z do carbono possui caráter s e p facilitando uma superposição frontal para a formação de uma ligação σ em que o orbital d do metal torna-seceptor de elétron e o orbital sp_z do carbono torna-se doador de elétron.

A transferência da densidade eletrônica para o metal causa desestabilização do sistema por conta do acúmulo de carga no centro metálico. Desse modo, para atenuar esse problema ocorre a retro-doação eletrônica do metal para os orbitais moleculares π (LUMO) antiligante do CO que geram um efeito de estabilização da ligação entre o carbono e o metal. Essa retro-doação é possível porque o orbital π antiligante possui energia menor que o orbital d do metal (BLYHOLDER, 1964). Algumas técnicas mais recentes possibilitaram observar que a retro-doação para o orbital π antiligante do CO pode gerar a estabilização da ligação entre o metal e o CO em acordo com o modelo Blyholder, mas em alguns casos quando essa retro-doação é excessiva ocorre o preenchimento de estados antiligantes entre o metal e o CO fazendo com que haja a desestabilização da ligação. Tal explicação é a base para o modelo do centro da banda d que pode ser utilizado para uma explicação mais abrangente da capacidade adsorptiva de diferentes metais frente ao mesmo adsorbato (HAMMER; NØRSKOV, 1995; PETTERSSON; NILSSON, 2014).

2.4 Eletroquímica

A eletroquímica é o estudo de reações que possuem etapas de oxidação e redução. Sendo a oxidação, segundo a IUPAC, caracterizada como: a remoção parcial ou completa de um elétron, o aumento do número de oxidação de qualquer átomo de um composto, o ganho de oxigênio ou a perda de hidrogênio. Em contrapartida, a redução é o processo inverso à oxidação (IUPAC, 2025a; IUPAC, 2025b). Nesse sentido, um dos reagentes sofre oxidação enquanto o outro componente sofre redução, gerando movimentação de carga no sistema. Isso ocorre tanto no circuito elétrico externo, por meio da movimentação dos elétrons, quanto no rearranjo dos íons presentes no eletrólito, que mantém o equilíbrio de cargas do sistema. Os sistemas em que a reação entre dois componentes é espontânea são caracterizados como células galvânicas, nas quais ocorre a geração de corrente que pode ser utilizada como fonte elétrica. Em contrapartida, são caracterizados como eletrólise,

os sistemas em que a reação entre dois componentes não ocorre de forma espontânea, sendo necessária a aplicação de energia externa para que a reação se processe (BRETT; BRETT, 1993; BARD; FAULKNER, 2001).

Do ponto de vista termodinâmico, são calculados potenciais padrão utilizando a energia livre de Gibbs para as reações eletroquímicas, os quais indicam o comportamento esperado para cada uma delas. Entretanto, características cinéticas podem interferir na reação fazendo com que o potencial prático em que ela se processa seja diferente do teórico e essa diferença é o sobrepotencial. Em geral, reações eletroquímicas ocorrem em uma célula eletroquímica composta por dois eletrodos e no mínimo um eletrólito. Cada eletrodo em conjunto com o eletrólito forma uma semi-célula e a conexão entre elas possibilita a ocorrência da reação (BRETT; BRETT, 1993).

A RRCO_2 é uma eletrólise e necessita de aplicação de potencial para que se processe. O valor de potencial o qual inicia a produção do produto de interesse recebe o nome na literatura de potencial de início ou *onset potential* em inglês. Essa reação de redução ocorre na semi-célula denominada de cátodo, enquanto na semi-célula denominada de ânodo ocorre a reação complementar de oxidação da água (BARD; FAULKNER, 2001).

A elucidação de um mecanismo de reação demanda o entendimento acerca dos intermediários e estados de transição que o compõem. No entanto, os estados de transição existem por um tempo extremamente breve e não podem ser isolados, o que implica em limitações experimentais na sua caracterização e detecção. Os intermediários, por sua vez podem ser isolados, mas frequentemente são convertidos rapidamente, impedindo que sejam caracterizados e, conseqüentemente não forneçam evidências conclusivas em relação ao mecanismo da reação (LI et al., 2015; NØRSKOV et al., 2004; PETERSON et al., 2010; SKÚLASON et al., 2010). Portanto, a investigação teórica pode ser empregada para ajudar na descrição do mecanismo, mesmo nos casos em que exista alguma limitação experimental. Assim, as evidências teóricas possibilitam conclusões satisfatórias acerca do mecanismo proposto.

Em 2004, foi desenvolvido por NØRSKOV et al. (2004) um modelo teórico que utiliza o DFT como ferramenta para estudar os intermediários da reação eletroquímica catalisada de conversão do hidrogênio e oxigênio em água. O modelo desenvolvido é conhecido como eletrodo computacional de hidrogênio (em inglês, CHE) e é aplicável para estudar a maioria das reações eletroquímicas.

Alguns caminhos de reação foram propostos para a CO_2 até a formação de CH_4 ou de CH_3OH , a partir de evidências experimentais e resultados obtidos teoricamente com a utilização do modelo CHE. As abundâncias observadas em alguns trabalhos para CH_4 ou CH_3OH envolvem as possíveis diferenças nos caminhos reacionais após a etapa de hidrogenação do CO. Apesar disso, essas diferenças não serão estudadas nesse trabalho e, portanto, o caminho da RRCO_2 adotado é apresentado de forma simplificada na figura 1.

As análises energéticas dos trabalhos indicam de forma consistente que a etapa de

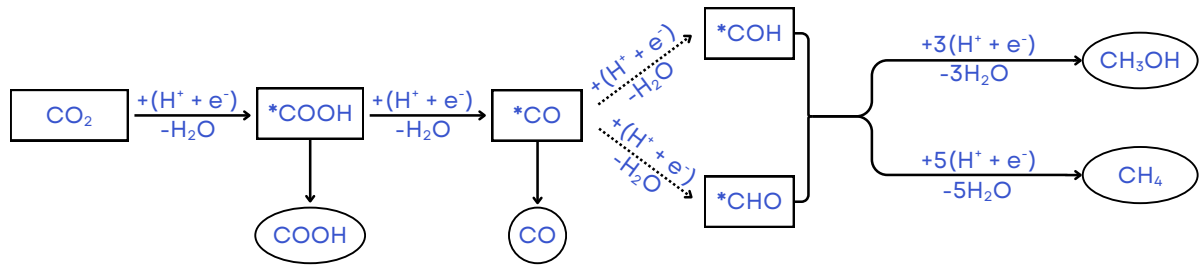


Figura 1 – Representação simplificada das etapas da CO₂RR contendo a etapa determinante do processo representada por linha tracejada, intermediários representados por retângulos e produtos representados em círculos.

hidrogenação do CO para a formação de CHO ou COH é a etapa determinante conforme é representado em linha tracejada na figura 1 (LI et al., 2015; RENDÓN-CALLE et al., 2018; NASCIMENTO et al., 2024).

2.4.1 Modelo do eletrodo computacional de hidrogênio

Os estudos eletroquímicos frequentemente utilizam os potenciais padrão de redução. Para sua aplicação experimental, é necessário a construção de um eletrodo de referência estável e confiável, denominado eletrodo padrão de hidrogênio (em inglês, SHE). O SHE possui potencial definido como 0 V em qualquer temperatura e é construído utilizando uma aparelhagem formada por um fio de platina imerso em uma solução ácida de concentração conhecida e saturada com gás hidrogênio sob pressão constante (SKOOG et al., 2006). A principal reação que ocorre nesse eletrodo é indicada na equação 50:



A construção do SHE baseia-se na adoção de condições padrão, nas quais os íons H⁺ em solução estão em uma concentração de 1 mol L⁻¹ e o gás H₂ sob pressão de 1 atm. Contudo, em estudos eletroquímicos é comum avaliar sistemas sob condições não ideais. Nesses casos, utiliza-se o eletrodo reversível de hidrogênio (em inglês, RHE) que se baseia nos mesmos princípios do SHE, mas admite variação nas concentrações e nas pressões do sistema. Os potenciais medidos contra o RHE dependem do pH e da pressão de trabalho, porém utilizando a equação de Nernst é possível calcular qual é o potencial correspondente ao potencial medido com o SHE (JERKIEWICZ, 2020).

O modelo CHE tem como fundamento teórico o RHE e baseia-se na concepção de que, quando a reação representada na equação 50 está em equilíbrio, a variação da energia livre de Gibbs no sistema é nula ($\Delta G = 0$). Desse modo, nessas condições é possível igualar o potencial químico do gás hidrogênio com o potencial químico do par de próton-elétron conforme equação 51:

$$\frac{1}{2}\mu(\text{H}_2) = \mu(\text{H}^+ + \text{e}^-). \quad (51)$$

A equação 51 pode ser utilizada para calcular o potencial do gás hidrogênio e, consequentemente, obtêm-se o valor do potencial químico do par próton-elétron. Esse potencial, portanto, pode ser utilizado para estudar as reações de transferência de elétron acoplada a um próton (em inglês, PCET) que ocorrem nas etapas de hidrogenação. Ademais, nos casos em que se aplica um potencial externo, o potencial químico pode ser corrigido pela subtração do termo eU de modo que a expressão resultante seja $\frac{1}{2}\mu(\text{H}_2) - eU = \mu(\text{H}^+ + e^-)$, em que, e é o módulo da carga elementar de um elétron e U é o valor do potencial externo aplicado.

Com base nessas duas proposições e tomando como exemplo a reação de hidrogenação do CO para formar CHO ($\text{CO}^* + \text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{CHO}^*$), é possível calcular a diferença de energia livre de *Gibbs* entre o reagente e o produto utilizando a expressão contida na equação 52:

$$\begin{aligned}\Delta G(U = 0 \text{ V}) &= G_{(\text{CHO}^*)} - G_{(\text{CO}^*)} - [G_{(\text{H}^+ + e^-)}] \\ \Delta G(U = 0 \text{ V}) &= G_{(\text{CHO}^*)} - G_{(\text{CO}^*)} - \left[\frac{1}{2}G_{(\text{H}_2)}\right]\end{aligned}\tag{52}$$

onde, $\Delta G(U = 0 \text{ V})$ é a variação da energia livre de *Gibbs* da reação considerada na ausência de potencial aplicado, $G_{(\text{CHO}^*)}$ é a energia livre de *Gibbs* dos produtos, $G_{(\text{CO}^*)}$ é a energia livre de *Gibbs* dos reagentes e $G_{(\text{H}_2)}$ é a energia livre de *Gibbs* do gás hidrogênio. Nos casos em que é aplicado um potencial externo, $\Delta G(U \neq 0 \text{ V})$, a equação 52 passa a incluir o termo de correção energética $-eU$ conforme equação 53:

$$\Delta G(U \neq 0 \text{ V}) = G_{(\text{CHO}^*)} - G_{(\text{CO}^*)} - \left[\frac{1}{2}G_{(\text{H}_2)} - eU\right].\tag{53}$$

3 Metodologia

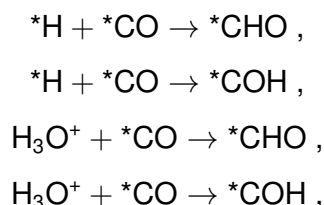
3.1 Funcionais e bases

Os cálculos foram executados com o *software* ORCA (NEESE, 2012) (Versão 5.03) (NEESE, 2022) utilizando o método DFT em conjunto com as funções de base do tipo def2-SVP escolhidas por apresentarem equilíbrio entre precisão e custo computacional para cálculos DFT (WEIGEND; AHLRICHS, 2005). Os funcionais utilizados nesse trabalho são o *Perdew-Burke-Ernzerhof* (PBE) associado com a correção de dispersão D3BJ (PBE+D3BJ) e o ω B97X-D3. A correção D3BJ inclui o amortecimento Becke–Johnson (BJ) que suaviza a correção D3 em distâncias muito pequenas para evitar uma repulsão artificial. O PBE é um funcional do tipo GGA que é amplamente utilizado por apresentar resultados consistentes e se tratar de um funcional não empírico, ou seja, toda a sua derivação é feita de forma *ab initio* e seus parâmetros são constantes fundamentais (PERDEW et al., 1996). Em contrapartida, o funcional ω B97X-D3 é do tipo funcional híbrido com correção de longo alcance (em inglês, LRC) que é um funcional híbrido que inclui 100% da energia de troca HF de longo alcance combinado com uma parcela de energia de troca de HF de curto alcance, uma parcela de energia de troca de curto alcance advinda do funcional B97, funcional híbrido GGA, e a energia de correlação do funcional B97 (CHAI; HEAD-GORDON, 2008). Além disso, esse funcional inclui de forma parametrizada a correção de dispersão D3 por meio do método conhecido como DFT-D3 que, simplificadamente, é a adição de um termo corretivo ao valor final da energia obtido pelo cálculo DFT. Esse termo corrige os erros relacionados a incapacidade de descrição de forças de dispersão tais como as forças de interação de *van der Waals* (LIN et al., 2012; LEVINE et al., 2009). Note que, quando pertinente, em algumas partes do restante do trabalho o termo "+D3BJ" será omitido por conveniência, escrevendo-se diretamente "PBE", mas "-D3" será sempre mantido para ω B97X-D3 por se tratar do nome correto desse funcional.

O PBE é amplamente utilizado no estudo da CO₂RR porque em cálculos de estado sólido ele consegue ser rápido e ao mesmo tempo obter um resultado satisfatório, mas apresenta dificuldades para os cálculos relacionados à energia de ativação (PEVERATI; TRUHLAR, 2012). Desse modo, um substituto para o PBE é o funcional ω B97X-D3 porque descreve quantitativamente as energias de ativação de forma mais precisa. Apesar disso, representa um aumento no custo computacional, especialmente para cálculos de estado sólido. Segundo BURSCH et al. (2022), o ω B97X-D3 é um dos funcionais com melhores custo-benefício para o estudo das barreiras de reação, quando comparado com uma gama de outros funcionais e métodos combinados.

3.2 Obtenção e otimização das geometrias

O objetivo desse trabalho é simular a hidrogenação do CO para determinar o seu mecanismo de reação e, com isso, estudar a barreira da reação elementar. Dentre os possíveis mecanismos, escolheu-se estudar os mais comuns que são a hidrogenação direta e a hidrogenação via íon hidrônio, conforme representação:

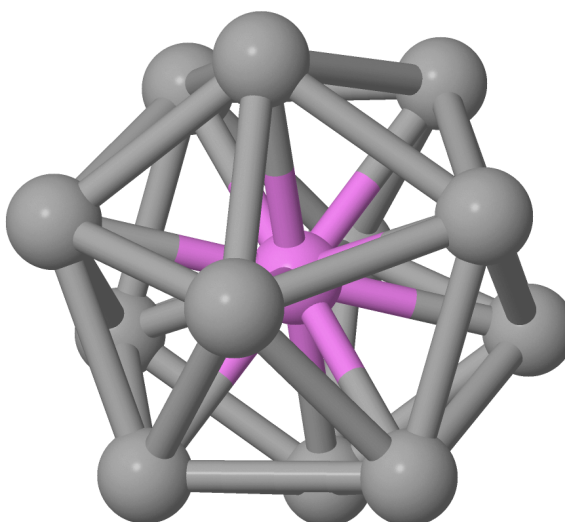


onde o símbolo * indica que a estrutura está adsorvida no *nanocluster*. (expliquei isso na introdução, tem problema manter?)

3.2.1 Icosaedro de 13 átomos de cobre (Cu_{13})

O icosaedro contendo 13 átomos de cobre foi otimizado de forma livre. Em relação a esse icosaedro, existem dois átomos de cobre não-equivalentes que podem ser vistos na figura 2: O átomo central na cor violeta e os 12 átomos da camada externa na cor cinza escuro.

Figura 2 – Icosaedro de 13 átomos, contendo átomos de cobre representados nas cores violeta e cinza escuro.



Jmol

Os possíveis sítios de adsorção se dividem em três: *top* (T), acima de um átomo, *bridge* (B), acima da posição média de dois átomos e *hollow* (H), acima da posição média entre três átomos. Como não existem átomos de cobre não-equivalentes na superfície

contendo 12 átomos independentemente da posição os três sítios serão únicos. Os adsorbatos CO, COH e CHO foram posicionados em cada um dos 3 possíveis sítios e o conjunto resultante foi otimizado com todos os graus de liberdade livres utilizando o funcional PBE. Em seguida, as estruturas obtidas foram otimizadas em ω B97X-D3, com todos os graus de liberdade livres, a fim de obter estruturas geometricamente similares.

Para a criação das estruturas de mínimo $^*H + ^*CO$, foram utilizadas as estruturas otimizadas de *CHO e *COH de menor energia em que o hidrogênio foi realocado manualmente para sítios próximos e na mesma direção dos respectivos adsorbatos. Essas estruturas foram otimizadas com todos os graus de liberdade livres em cada um dos funcionais. As estruturas obtidas no *nanocluster* de cobre contendo 13 átomos não incluem solvatação implícita e nem solvatação explícita por se tratar de uma análise preliminar das diferenças de energias entre os funcionais PBE e ω B97X-D3. Além disso, por esse motivo também não foi avaliado a cinética da reação.

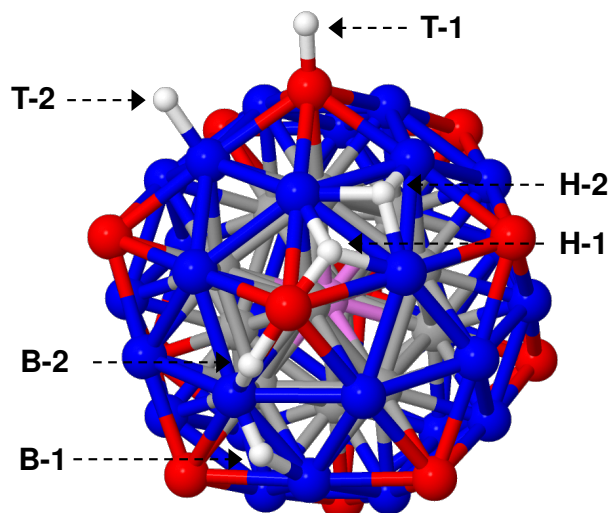
3.2.2 Icosaedro de 55 átomos de cobre (Cu₅₅)

Inicialmente, as coordenadas cartesianas do *nanocluster* de 55 átomos de cobre organizado em formato de icosaedro, foram extraídas do trabalho NASCIMENTO et al. (2024) e foram otimizadas de forma livre. Esse icosaedro possui 4 átomos de cobre não-equivalentes, sendo demonstradas na figura 3 por meio das cores: violeta (átomo central), cinza escuro (camada interna com 12 átomos), azul (camada externa com 30 átomos) e vermelho (camada externa com 12 átomos).

Para determinar a não-equivalência desses átomos de cobre foi utilizado o número de coordenação efetivo (em inglês, ECN). Esse número indica átomos equivalentes quando apresentam valores iguais de ECN e átomos não-equivalentes quando os valores de ECN são diferentes. De forma geral, o ECN é uma técnica utilizada com o objetivo de descrever a vizinhança dos átomos de uma estrutura cristalina ou desordenada de um sólido, considerando as contribuições de todos os vizinhos do átomo em análise. O cálculo do ECN utiliza como referência a distância do átomo com seus vizinhos e pondera a contribuição de cada um deles. Os vizinhos mais próximos apresentam maior peso matemático no valor do ECN enquanto os mais distantes detêm um menor peso, proporcional a distância da posição analisada. O cálculo do ECN leva em consideração todas as interações dos átomos em um processo iterativo. O resultado prático dessa metodologia é obter uma descrição mais completa que o número de coordenação (em inglês, NC) comum que leva em consideração somente a primeira esfera de coordenação. O uso de ECN é particularmente interessante quando realiza-se o estudo de estruturas com defeito, já que, nesse cenário, a descrição fornecida pelo NC possui limitações (HOPPE, 1970; SILVA et al., 2010).

Com base nos átomos de cobre da superfície do *nanocluster*, foram definidos 6 possíveis sítios de adsorção denominados como: "*T-1*", "*T-2*", "*B-1*", "*B-2*", "*H-1*" e "*H-2*", em que *T* indica os sítios do tipo *top*, acima dos átomos, *B* os sítios do tipo *bridge*, acima

Figura 3 – Sítios do icosaedro de 55 átomos, contendo átomos de cobre nas cores azul, vermelho, cinza escuro e violeta e átomos na cor branca que são meras ilustrações dos sítios de adsorção.



da posição média de dois átomos, e *H* os sítios do tipo *hollow*, acima da posição média entre três átomos, conforme figura 3. Os 6 átomos em branco presentes na superfície do *nanocluster* não fazem parte da estrutura e só foram adicionados com o intuito de indicar visualmente a posição de cada um dos sítios de adsorção na camada externa.

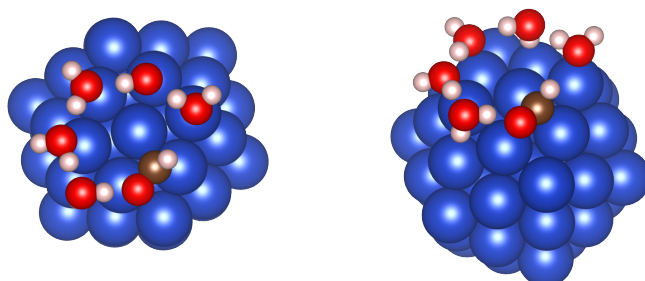
As espécies CO, COH e CHO foram posicionadas em cada um dos 6 possíveis sítios de adsorção e o conjunto resultante de adsorbato e *nanocluster* foi otimizado. Os sítios que apresentaram os menores valores de energia foram considerados como os mais estáveis e foram utilizados para os cálculos subsequentes.

Em relação a hidrogenação do *CO para formar *COH e *CHO, optou-se por realizar somente o estudo para formação do *CHO nesse sistema. Isso é devido a alguns fatores como: a preferência na formação do *CHO na maior parte das condições experimentais, os resultados termodinâmicos que apresentaram reações com menor valor energético para a formação do *CHO e o tempo disponível para a elaboração do presente trabalho.

Em relação ao estudo das reações, optou-se por iniciar a partir dos produtos com o intuito de facilitar a metodologia de exploração das estruturas viáveis que incluem a solvatação. Utilizando a estrutura mais estável para CHO em PBE, *H-2*, montou-se um esquema de solvatação, composto por 5 moléculas de água, organizadas em uma estrutura de hexágono com a participação da molécula de *CHO. A intenção desse esquema de solvatação é simular o padrão de cristais formados no gelo, conhecido como estrutura "*ice-like*", contribuindo para a estabilização do sistema, pois essa configuração ocorre naturalmente com as moléculas de água (ODENDAHL; GEISLER, 2022). Essa estrutura

elaborada, denominada como "*W-0*", foi otimizada em PBE e seu resultado está evidenciado na figura 4.

Figura 4 – Estrutura de referência *W-0* otimizada em PBE contendo **CHO* e anel de solvatação.



Utilizando esse resultado, foram criadas estruturas derivadas, denominadas como "*in*", "*out*", "*W-1*" e "*W-2*", em que o nome "*in*" e "*out*" indicam que o hidrogênio do **CHO* está direcionado para dentro e para fora do anel de solvatação, respectivamente. Enquanto, as estruturas contendo o "*W*" indicam que o hidrogênio do **CHO* está direcionado para uma estrutura de água. Todas as estruturas citadas são derivadas da estrutura *W-0* otimizada, mantendo-se o sítio de adsorção, mas com o adsorbato rotacionado conforme explicado. Essas estruturas foram otimizadas em PBE e seus resultados foram reotimizados em ω B97X-D3. As diferentes orientações dos adsorbatos **CHO* foram modeladas de modo a permitir que o hidrogênio possa ser afastado até que adsorva no *nanocluster* ou até que forme um íon hidrônio.

3.3 Superfície de energia potencial (em inglês, PES) e estado de transição (em inglês, TS)

Para cada uma das estruturas **CHO* otimizadas realizou-se um processo de *scan* em que escolhe-se uma coordenada de reação para realizar o afastamento do hidrogênio em relação ao **CO*. Afasta-se até que ocorra a quebra da sua ligação química com posterior adsorção na estrutura do *nanocluster* formando uma estrutura de mínimo, denominada de **H* + **CO*. Para a criação das estruturas que formam o H_3O^+ , foi necessário remover um hidrogênio de forma manual do **CHO* inserindo-o em uma molécula de água, resultando em uma estrutura de mínimo denominada de **CO* + H_3O^+ . As estruturas **H* + **CO* e **CO* + H_3O^+ foram otimizadas mantendo todos os graus de liberdade livres.

Além disso, utilizando a estrutura otimizada de **H* + **CO* gerada a partir de cada **CHO* como referência, retirou-se o **H* do conjunto com o intuito de gerar uma estrutura contendo somente **CO*. Essa estrutura foi otimizada nos mesmos parâmetros que as

anteriores e sua energia foi somada com metade da energia do cálculo de uma estrutura de H_2 livre. Esse conjunto é denominado como $^*\text{CO} + \frac{1}{2}\text{H}_2$.

Em posse das estruturas dos mínimos, $^*\text{CHO}$, $^*\text{H} + ^*\text{CO}$ e $\text{H}_3\text{O}^+ + ^*\text{CO}$, foi realizado um cálculo utilizando o método *nudged elastic band* (NEB) (HENKELMAN et al., 2000), também chamado de método da cadeia elástica empurrada em português, para determinar o estado de transição utilizando 14 imagens, sendo a primeira e a última correspondentes aos mínimos. Após 50 iterações do NEB, as coordenadas da estrutura do TS foram otimizadas e nos casos em que a convergência não foi possível, as coordenadas foram obtidas após um número maior de iterações. Para confirmar a conexão do TS obtido pela otimização e os respectivos mínimos, foi realizado um cálculo utilizando o método da coordenada intrínseca de reação (em inglês, IRC) (ISHIDA et al., 1977).

Para todas as estruturas obtidas, também foram realizados cálculos de carga utilizando a metodologia de *Hirshfeld*, conforme implementada no *software* ORCA (NEESE, 2012; HIRSHFELD, 1977). Esse método apresenta o valor da carga parcial de cada átomo de forma isolada, sendo necessário somar cada uma delas para analisar a carga parcial de um conjunto específico de átomos, como o *nanocluster* por exemplo.

3.4 Frequência e energia livre de gibbs

A energia de *Gibbs* para todas as estruturas finais foram calculadas pelo módulo de termoquímica do programa ORCA mantendo todos os graus de liberdade do sistema livres, utilizando temperatura de 298,15 K e pressão de 1 atm. Esse módulo utiliza as frequências harmônicas, calculadas nesse caso de forma analítica, e calcula a energia de *Gibbs* conforme equação 54:

$$G = E_{\text{DFT}} + E_{\text{ZPE}} + \int C_p dT - TS, \quad (54)$$

onde E_{DFT} é a energia eletrônica calculada pelo DFT, E_{ZPE} é a energia de ponto zero, $\int C_p dT$ é o termo correspondente a entalpia e $-TS$ é o termo correspondente a entropia. As contribuições para a entalpia e entropia são adicionadas automaticamente pelo ORCA na energia de Gibbs e são calculadas conforme as equações padrão da mecânica estatística dentro da aproximação do oscilador harmônico (MCQUARRIE, 1976; NØRSKOV et al., 2004; PETERSON et al., 2010).

4 Resultados e discussão

4.1 Icosaedro de 13 átomos de cobre (Cu₁₃)

Todas as estruturas foram geradas de forma a apresentar similaridade estrutural, conforme verificável na figura 5, que apresenta as estruturas de mínimos obtidas e a representação gráfica da PES. A semelhança na estrutura foi assegurada ao obter primeiro a estrutura em PBE e, depois, utilizar essa mesma estrutura como base para gerar a estrutura em ω B97X-D3. O PBE foi utilizado como ferramenta para o processo exploratório das estruturas devido ao seu menor custo computacional. No entanto, para uma exploração mais completa do sistema, é possível incluir também o ω B97X-D3 nesse processo. Entretanto, como o objetivo primordial é a comparação entre os funcionais optou-se pela investigação utilizando somente o PBE. O gráfico da PES foi construído utilizando o mínimo $^*H + ^*CO$ como referência energética para ambos os funcionais. Essas estruturas de $^*H + ^*CO$ foram escolhidas dentre todas as estruturas $^*H + ^*CO$ obtidas a partir do *CHO e *COH , levando em consideração as estruturas de menor energia. Além disso, foi representada graficamente a combinação da energia do *CO com metade da energia de uma molécula de hidrogênio gasoso (H_2), com o intuito de apresentar os reagentes da reação global, conforme indicado pelo patamar mais à esquerda, $^*CO + \frac{1}{2}H_2$.

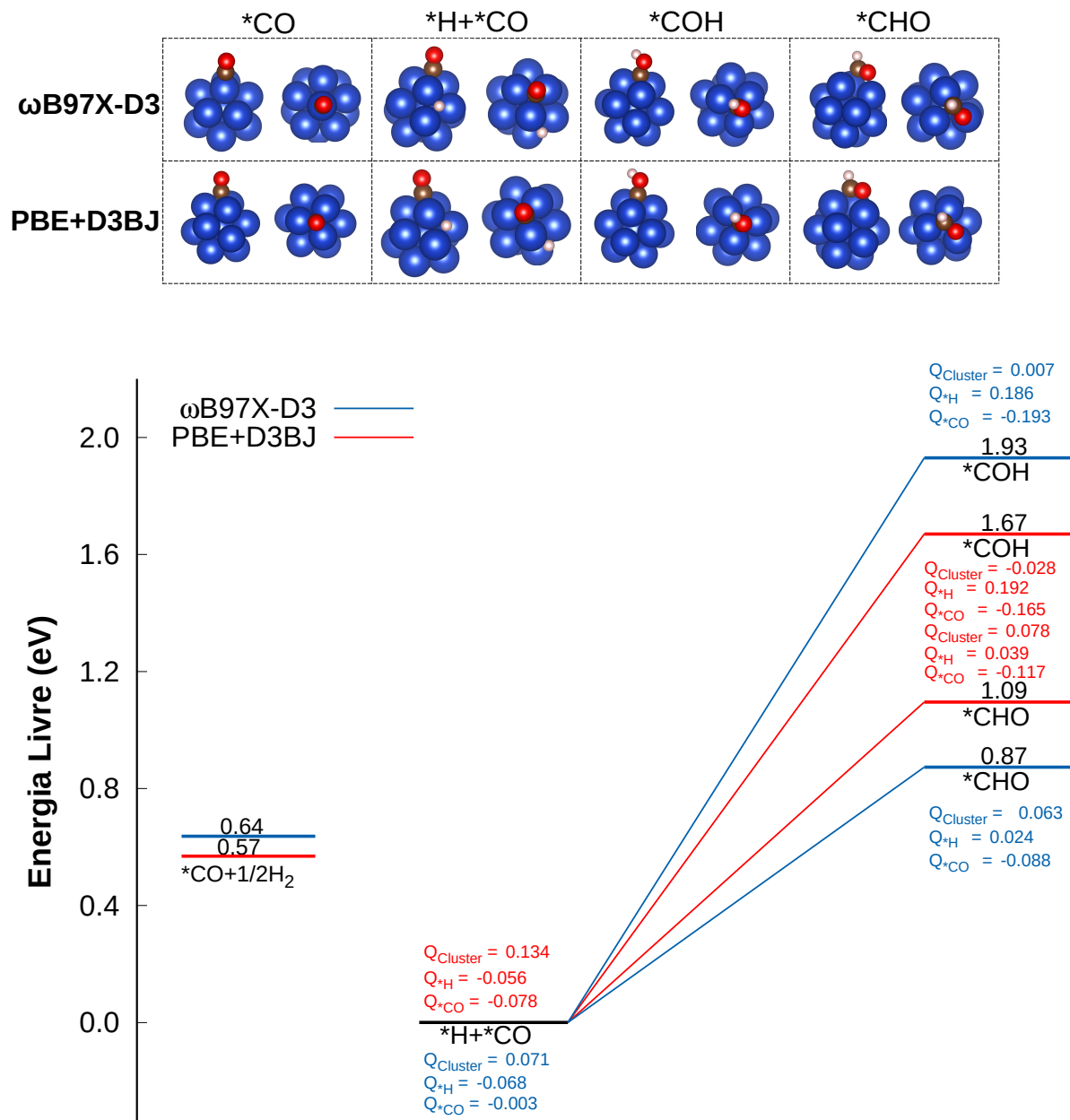
Em relação aos sítios de adsorção, os 3 adsorbatos (*CO , *CHO e *COH) apresentaram maior estabilidade no sítio *hollow* para PBE. Para ω B97X-D3, o *CO apresentou maior estabilidade para o sítio *top* enquanto *CHO e *COH apresentaram maior estabilidade no sítio *hollow*. Esses resultados estão apresentados no quadro 1 que contém os sítios de adsorção obtidos para cada um dos adsorbatos e suas energias relativas ao sítio de menor energia em eV.

Funcionais \ Adsorbatos	*CO	*CHO	*COH
PBE+D3BJ	H (0,0) , T (0,39)	H (0,0) , T (0,87)	H (0,0)
ω B97X-D3	T (0,0) , H (0,08)	H (0,0)	H (0,0)

Quadro 1 – Sítios de adsorção dos adsorbatos *CO , *COH e *CHO nos funcionais PBE e ω B97X-D3. Os sítios mais estáveis estão destacados em negrito, com os respectivos valores de energia relativa indicados entre parênteses em eV.

A distância entre cada um dos átomos dos adsorbatos e o *nanocluster* indicaram que os adsorbatos *CO e *COH apresentaram adsorção diretamente pelo átomo de carbono conforme modelo *Blyholder*, enquanto o adsorbato *CHO exibiu adsorção simultânea pelo carbono e pelo oxigênio. Essa adsorção bidentada pode indicar que a posição do hidrogênio na molécula, ligado diretamente ao carbono no caso do *CHO , gera uma menor disponi-

Figura 5 – Estruturas do sistema contendo 13 átomos de cobre no primeiro painel e gráfico da superfície de energia potencial (em inglês, PES) no segundo painel. As cargas calculadas para o *nanocluster* (Q_{Cluster}), o átomo de hidrogênio (Q_{H}) e o monóxido de carbono (Q_{CO}) estão representadas em unidade de carga elemental (e).



bilização de densidade eletrônica para o conjunto CO. Isso é constatado ao comparar as cargas dos adsorbatos apresentados na figura 5: o hidrogênio do *COH é mais positivo (0,192 / 0,186) do que o hidrogênio do *CHO (0,039 / 0,024), enquanto o conjunto CO do *COH é mais negativo (-0,165 / -0,193) que o conjunto CO do *CHO (-0,117 / -0,088).

O resultado disso é a adsorção dos dois átomos ao mesmo tempo, o que promove um maior compartilhamento de densidade eletrônica nos orbitais superpostos entre o adsorbato e o metal contribuindo para a estabilização o sistema. A carga do *nanocluster* no *COH apresenta um valor próximo da neutralidade (-0,028 / 0,007), enquanto no *CHO é

observado um valor parcialmente positivo (0,078 / 0,063), o que corrobora com a ideia de que o $^*\text{CHO}$ utiliza o compartilhamento de densidade com a superfície para se estabilizar.

Os valores obtidos para o reagente da reação global, $^*\text{CO} + \frac{1}{2}\text{H}_2$, foram 0,57 eV e 0,64 eV para PBE e $\omega\text{B97X-D3}$, respectivamente. Esses valores estão de acordo com o esperado, pois a adsorção do hidrogênio é exergônica. Além disso, o valor obtido em PBE possui uma diferença de 10,94% em relação ao $\omega\text{B97X-D3}$. Do ponto de vista termodinâmico, os resultados indicam que a reação elementar é endergônica para a formação de $^*\text{CHO}$ e $^*\text{COH}$ em ambos os funcionais.

No que se refere à hidrogenação para formar $^*\text{CHO}$, os valores obtidos foram 1,09 eV para PBE e 0,87 eV para $\omega\text{B97X-D3}$, representando uma diferença de 25,29% do PBE em relação ao $\omega\text{B97X-D3}$. Esse resultado demonstra uma tendência de superestimar o valor de energia dessa reação, indicando uma menor capacidade do PBE de interpretar a distribuição de carga compartilhada entre o metal e o adsorbato, levando a uma estrutura menos estável quando comparado com o outro funcional.

Entretanto, para o $^*\text{COH}$ é observado um valor de energia de 1,67 eV para PBE e 1,93 eV para $\omega\text{B97X-D3}$, evidenciando um valor subestimado por parte do PBE que representa uma diferença percentual de 13,47%. Esse menor valor em PBE pode indicar que esse funcional prevê a adsorção somente pelo átomo de carbono com maior intensidade quando comparado com $\omega\text{B97X-D3}$ e, como consequência, gera uma estrutura mais estável. Essa tendência de superestimar a estabilização do sistema pela adsorção via carbono também é observada no CO conforme relatado na literatura, que indica discrepância entre o valor obtido pelo PBE de adsorção quando comparado com valores obtidos experimentalmente (FEIBELMAN et al., 2001). Assim, o resultado obtido corrobora com o viés do PBE proposto na literatura e reforça a proposta de utilização de funcionais mais robustos como o híbrido $\omega\text{B97X-D3}$.

4.2 Icosaedro de 55 átomos de cobre (Cu_{55})

Os sítios de adsorção mais estáveis para os adsorbatos $^*\text{CO}$, $^*\text{CHO}$ e $^*\text{COH}$ em cada um dos funcionais estão apresentados no quadro 2. Esses sítios foram utilizados

Funcionais \ Adsorbatos	$^*\text{CO}$	$^*\text{CHO}$	$^*\text{COH}$
PBE+D3BJ	H-2	H-2	H-2
$\omega\text{B97X-D3}$	T-2	B-2	B-2

Quadro 2 – Sítios de adsorção mais estáveis para cada um dos adsorbatos: $^*\text{CO}$, $^*\text{COH}$ e $^*\text{CHO}$ nos funcionais PBE e $\omega\text{B97X-D3}$

como base para auxiliar na formulação das estruturas contendo os adsorbatos e um anel de solvatação explícita. A partir disso, foram obtidas diferentes estruturas contendo o $^*\text{CHO}$ e um anel de solvatação cuja nomenclatura foi definida conforme descrito na metodologia. O

nome de cada estrutura leva em consideração a direção do hidrogênio do $^*\text{CHO}$ em relação à posição das moléculas de águas do anel de solvatação. Cada uma dessas estruturas de $^*\text{CHO}$ serviu como ponto de partida para a criação das estruturas derivadas: $^*\text{H} + ^*\text{CO}$, $^*\text{CO}$, $\text{H}_3\text{O}^+ + ^*\text{CO}$ e o TS. Assim, o conjunto dessas estruturas relacionadas a um determinado $^*\text{CHO}$ foram agrupadas e identificadas como pertencentes de um sistema.

Além disso, para cada um desses sistemas foram calculadas e incluídas as cargas de *Hirshfeld* nos respectivos gráficos de PES, em que, foram apresentadas as cargas das estruturas $^*\text{H} + ^*\text{CO}$ e $^*\text{CHO}$, correspondentes aos estados inicial e final da reação de hidrogenação direta. Esses valores foram representados para o *nanocluster* (Q_{Cluster}), o conjunto das cinco moléculas de água ($Q_{5.\text{H}_2\text{O}}$), o átomo de H (Q_{H}), o monóxido de carbono (Q_{CO}) e o adsorbato $^*\text{CHO}$ (Q_{CHO}). A seguir cada um desses sistemas será analisado e discutido.

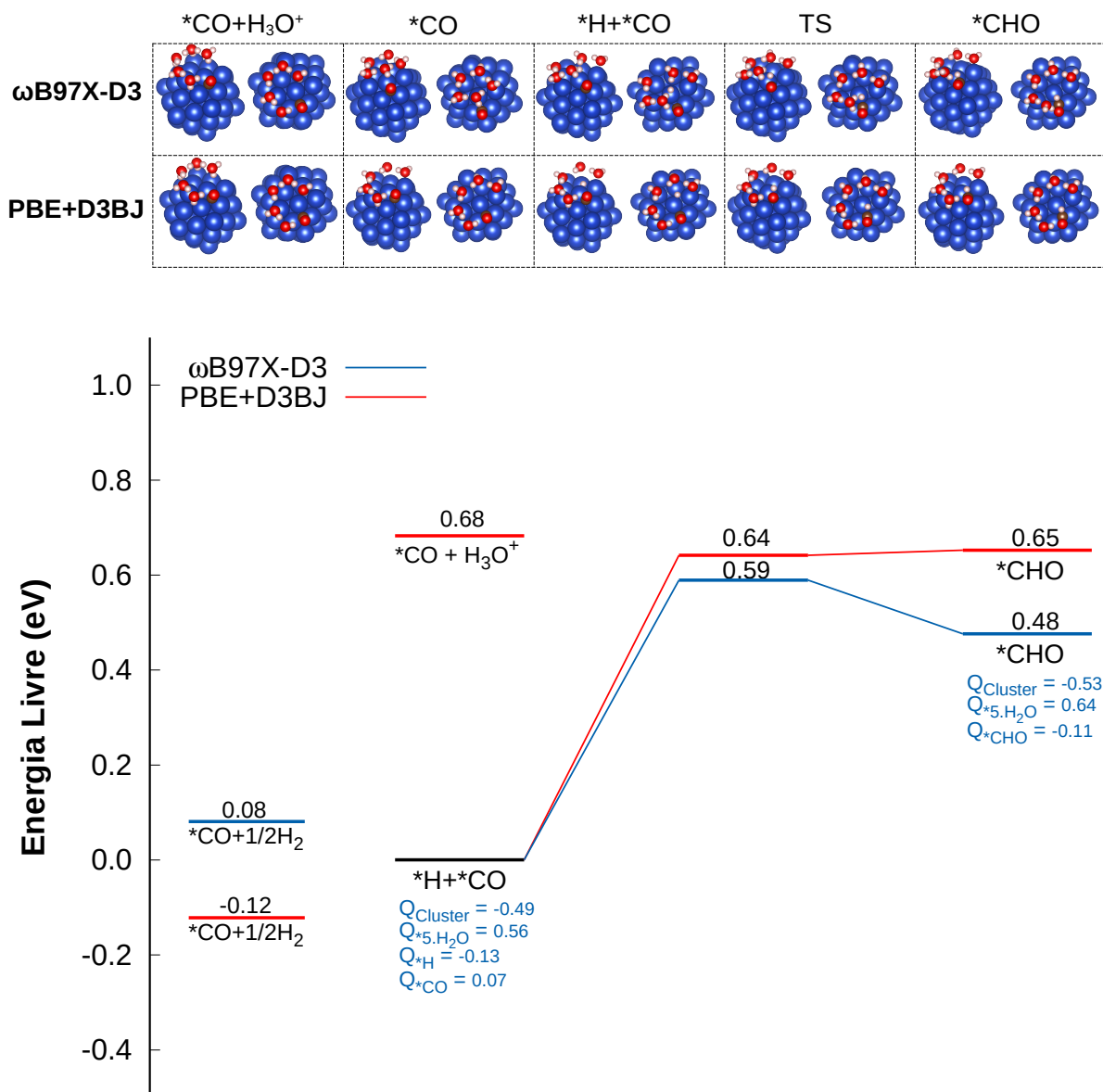
4.2.1 Sistema *in*

O sistema *in* foi produzido orientando o hidrogênio do grupo $^*\text{CHO}$ para o interior da estrutura de solvatação. Desse modo, é possível simular o hidrogênio adsorvido no *nanocluster* em uma posição central em relação ao anel de solvatação que proporciona o maior grau de solvatação possível. A figura 6 apresenta o gráfico da PES desse sistema incluindo as energias, as cargas obtidas e as estruturas. Todas as energias foram representadas graficamente utilizando o mínimo $^*\text{H} + ^*\text{CO}$ como referencial.

Quanto às estruturas, suas frequências foram analisadas e os TSs apresentaram uma frequência imaginária, enquanto todas as demais estruturas apenas frequências reais, confirmando suas identidades. A conexão entre as estruturas de mínimo $^*\text{H} + ^*\text{CO}$ e $^*\text{CHO}$ pelo estado de transição foi verificada com o cálculo de IRC em ambos os funcionais, confirmando as conexões presentes na PES. Ademais, as estruturas geradas nos dois funcionais apresentaram similaridade entre si e, portanto, possibilitam que sejam comparadas. O mínimo $^*\text{H} + ^*\text{CO}$ foi a estrutura que apresentou maior diferença estrutural entre os dois funcionais devido à solvatação do hidrogênio e o seu sítio de adsorção.

O mínimo contendo o íon hidrônio H_3O^+ foi criado movendo manualmente o hidrogênio presente na estrutura de $^*\text{CHO}$ para a água mais próxima em sua direção. A otimização dessa estrutura gerou a transferência do hidrogênio entre as águas resultando em uma estrutura com o íon hidrônio localizado na segunda molécula de água a partir do $^*\text{CO}$ no sentido anti-horário. A energia obtida para essa estrutura foi apresentada junto com as demais e apresenta um valor de de 0,68 eV em PBE e 1,8 eV em $\omega\text{B97X-D3}$, ambos em relação ao mínimo $^*\text{H} + ^*\text{CO}$, indicando se tratar de uma estrutura instável. Esse resultado é mais enfático em $\omega\text{B97X-D3}$, pois demonstra um valor de energia cerca de 3 vezes maior que o patamar da barreira de reação (0,64 eV) via $^*\text{H} + ^*\text{CO}$, indicando uma possível discrepância de resultados quando comparado com o PBE. Sendo assim, é possível confirmar que o caminho energeticamente favorável é a adsorção do hidrogênio com posterior reação

Figura 6 – Estruturas do sistema *in* no primeiro painel e gráfico da superfície de energia potencial (em inglês, PES) do sistema *in* no segundo painel. As cargas calculadas para o *nanocluster* (Q_{Cluster}), o conjunto das cinco moléculas de água ($Q_{5.\text{H}_2\text{O}}$), o átomo de hidrogênio (Q_{H}), o monóxido de carbono (Q_{CO}) e o adsorbato $^*\text{CHO}$ (Q_{CHO}) estão representadas em unidade de carga elementar (e).



de hidrogenação do $^*\text{CO}$, ao invés de ocorrer diretamente via H_3O^+ .

Além da estrutura de H_3O^+ , foi realizado a simulação da reação global em que existe a presença de gás hidrogênio livre e o $^*\text{CO}$ está adsorvido no *nanocluster*. Para isso, foi calculado a energia da estrutura de $^*\text{CO}$ sem a presença do hidrogênio extra, que foi somada com a energia de $\frac{1}{2}\text{H}_2$. O resultado está representado pelos dois patamares mais à esquerda do gráfico da figura 6. Esses valores determinam a termodinâmica da reação global entre os reagentes ($^*\text{CO} + \frac{1}{2}\text{H}_2$) e o produto ($^*\text{CHO}$), enquanto a diferença energética entre o mínimo $^*\text{H} + ^*\text{CO}$ e o mínimo $^*\text{CHO}$ determinam a termodinâmica da

reação elementar.

Para ambos os funcionais, a reação elementar é endergônica, com valores de energias de reação de 0,65 eV para o funcional PBE e 0,48 eV para o funcional ω B97X-D3. O valor encontrado para PBE está de acordo com resultados encontrados anteriormente na literatura (PETERSON et al., 2010; NIE et al., 2014; CHENG et al., 2015; HUSSAIN et al., 2015; FENG et al., 2020; ZHANG; ZHOU, 2022). Em relação a reação global, o funcional PBE apresenta uma reação endergônica com energia de 0,77 eV enquanto o funcional ω B97X-D3 também apresenta uma reação endergônica, mas com energia de 0,40 eV. Esses resultados demonstram que o PBE está superestimando o valor de energia da reação global e da reação elementar. Além disso, a energia dos reagentes obtida em PBE indica que o gás hidrogênio livre é mais estável quando comparado a sua forma adsorvida presente no mínimo $^*\text{H} + ^*\text{CO}$, sendo contraditório aos resultados da literatura (YANG et al., 2010; TAO et al., 2019; ZHANG et al., 2021; WANG et al., 2023).

Em relação a cinética da reação elementar, o funcional ω B97X-D3 apresenta uma barreira de 0,59 eV enquanto o funcional PBE apresenta uma barreira de 0,64 eV. Esses valores demonstram que não existem diferenças significativa entre os funcionais. Entretanto, a diferença de energia do produto $^*\text{CHO}$ do PBE em relação ao ω B97X-D3 é de 0,17 eV correspondente a uma diferença de 35,41%. Para cálculos de barreira, resultados recentes demonstraram que o funcional ω B97X-D3 é mais indicado que o funcional PBE em relação a precisão das energias e estruturas obtidas. Desse modo, o percentual de diferença energética será calculado sempre utilizando o ω B97X-D3 como referência (BURSCH et al., 2022).

De forma geral, a diferença associada ao produto $^*\text{CHO}$ não altera a interpretação termodinâmica de espontaneidade da reação nem a interpretação a respeito da cinética, mas expõe a possibilidade de erros de interpretação motivados por um desvio do resultado quantitativo.

As cargas de interesse para os mínimos $^*\text{H} + ^*\text{CO}$ e $^*\text{CHO}$ foram obtidas para ambos funcionais, mas não apresentaram diferenças significativas e, por isso, somente as cargas em ω B97X-D3 foram incluídas no gráfico a fim de simplificá-lo, conforme pode ser verificado na figura 6. Em relação ao mínimo $^*\text{H} + ^*\text{CO}$, foi observado uma separação entre o conjunto do *nanocluster* com os adsorbatos que apresentaram carga negativa referente a meio elétron enquanto as águas de solvatação apresentaram carga positiva proporcional a meio elétron. Tal separação indica que no início da reação o *nanocluster* contém metade da carga do elétron advindo do hidrogênio adsorvido e essa configuração se mantém durante a reação até a formação do produto $^*\text{CHO}$. Isso sugere que o mecanismo mais provável para a reação de hidrogenação do $^*\text{CO}$ é uma etapa de transferência próton-elétron, em que o próton adsorvido no *nanocluster* recebe o elétron durante a hidrogenação e forma a estrutura de $^*\text{CHO}$. O hidrogênio ao longo do processo mantém-se com carga negativa corroborando com essa proposição.

4.2.2 Sistema *out*

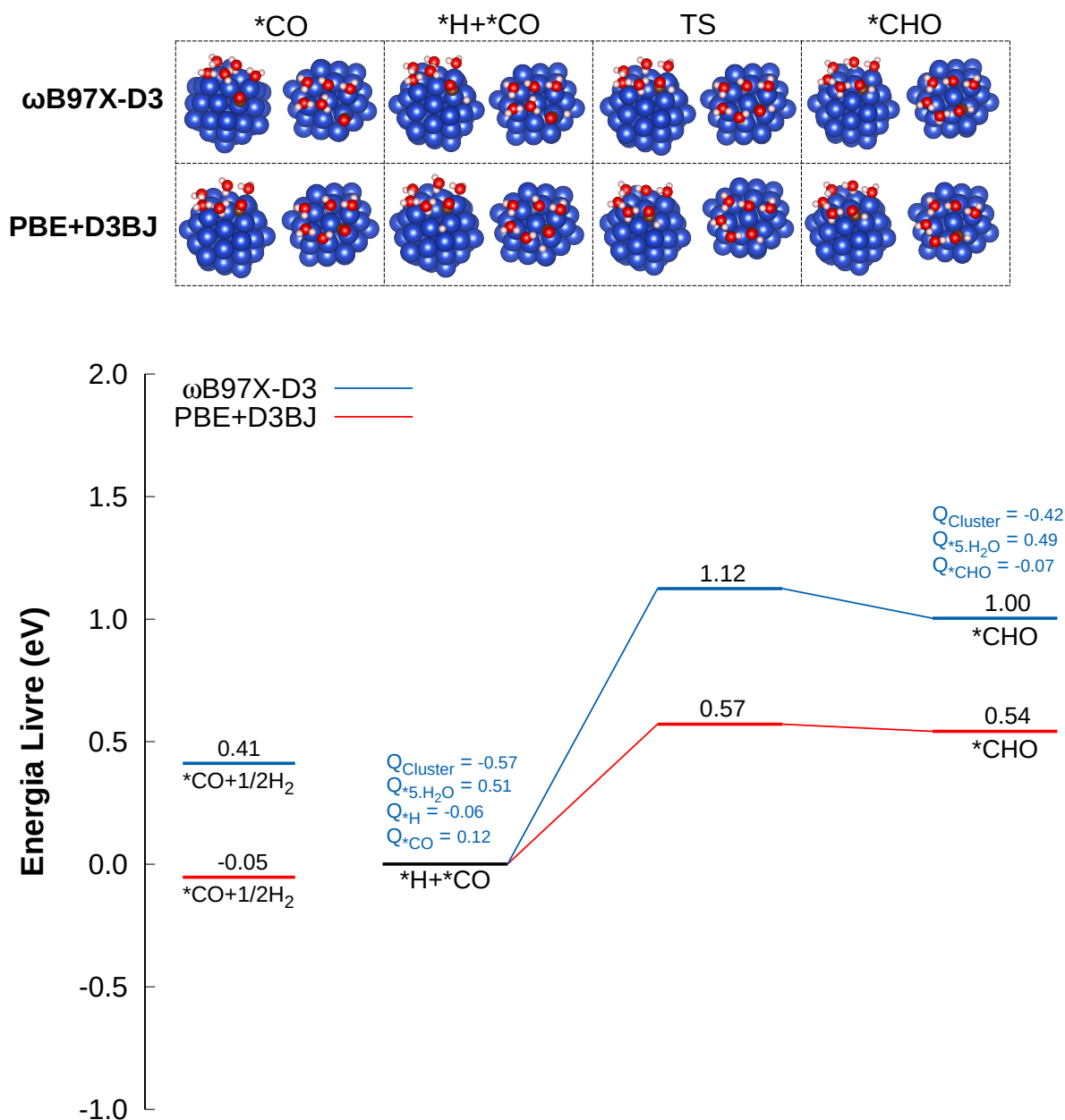
O sistema *out* foi desenvolvido para simular a reação de hidrogenação do $^*\text{CO}$ por meio do hidrogênio adsorvido no *nanocluster*, assim como foi feito no sistema *in*. Entretanto, no caso do sistema *out* a solvatação do hidrogênio pelas moléculas de água é a menor possível devido o posicionamento do hidrogênio orientado para fora do círculo de soltatação. O gráfico da PES, as estruturas, as energias e as cargas obtidas para o sistema *out* podem ser vistas na figura 7, em que as energias foram representadas graficamente utilizando o mínimo $^*\text{H} + ^*\text{CO}$ como referencial.

As estruturas geradas em ambos os funcionais para cada etapa da reação apresentaram similaridades suficientes entre si, possibilitando que sejam comparadas energeticamente. A confirmação da identidade das estruturas foi realizada utilizando as frequências calculadas: para os mínimos foram observadas somente frequências reais enquanto para o TS uma frequência imaginária. A conexão entre as estruturas de mínimo $^*\text{H} + ^*\text{CO}$ e $^*\text{CHO}$ por meio do TS foi avaliada com um cálculo de IRC que confirmou, em ambos funcionais, a conexão entre os mínimos.

Ademais, com o intuito de calcular a energia da reação global entre os reagentes $^*\text{CO} + \frac{1}{2}\text{H}_2$ e o mínimo $^*\text{CHO}$, foram obtidas as energias das estruturas contendo somente o $^*\text{CO}$, sem a presença do hidrogênio extra. Essas energias foram adicionadas à energia de $\frac{1}{2}\text{H}_2$ e apresentadas mais à esquerda no gráfico da figura 7 para ambos funcionais. No caso do PBE, os reagentes apresentaram uma diferença de -0,05 eV em relação ao mínimo $^*\text{H} + ^*\text{CO}$, indicando que não existe diferença apreciável entre eles. Além disso, a energia da reação global foi de 0,59 eV, caracterizando uma reação endergônica. Em contrapartida, a energia dos reagentes para o funcional $\omega\text{B97X-D3}$ apresenta um valor 0,41 eV maior que a energia do mínimo $^*\text{H} + ^*\text{CO}$, levando à conclusão que a estrutura com o hidrogênio adsorvido é mais estável. Ademais, o valor de energia da reação global para esse funcional também foi de 0,59 eV, o que indica uma reação endergônica. Em termos quantitativos, ambos os funcionais apresentaram, coincidentemente, o mesmo valor energético para a reação em relação a $\frac{1}{2}\text{H}_2$, devido às diferenças nas energias dos reagentes e produtos obtidas com cada funcional. No entanto, a interpretação física desses resultados é distinta. Em termos quantitativos, ambos funcionais apresentaram, coincidentemente, o mesmo valor energético para a reação global por causa das diferenças de energias dos reagentes e dos produtos em relação a cada um dos funcionais. Apesar disso, a interpretação física é distinta porque para o funcional PBE os resultados demonstram que não existe diferença apreciável de estabilidade entre os reagentes $^*\text{CO} + \frac{1}{2}\text{H}_2$ e o mínimo $^*\text{H} + ^*\text{CO}$, sendo essa uma conclusão incompatível com os resultados presentes na literatura (YANG et al., 2010; TAO et al., 2019; ZHANG et al., 2021; WANG et al., 2023). Isso pode indicar que o PBE não é preciso em relação ao cálculo de adsorção do CO, corroborando com resultados presentes na literatura (FEIBELMAN et al., 2001).

Para o sistema *out* não foi realizado a tentativa de criação da estrutura de H_3O^+

Figura 7 – Estruturas do sistema *out* no primeiro painel e gráfico da superfície de energia potencial (em inglês, PES) do sistema *out* no segundo painel. As cargas calculadas para o *nano-cluster* (Q_{Cluster}), o conjunto das cinco moléculas de água ($Q_{5\text{H}_2\text{O}}$), o átomo de hidrogênio (Q_{H}), o monóxido de carbono (Q_{CO}) e o adsorbato $^*\text{CHO}$ ($Q_{^*\text{CHO}}$) estão representadas em unidade de carga elementar (e).



porque o hidrogênio na molécula de $^*\text{CHO}$ está orientado para fora do círculo de soltação, o que desfavorece a hidrogenação via íon hidrônio. Para que essa reação se processe, é necessário giros e reorganizações das estruturas que fazem com que o sistema se torne energeticamente inviável, além da possibilidade de gerar sistemas similares a outros abordados no presente trabalho.

Em relação a reação elementar, o funcional PBE apresenta energias de 0,57 eV para o TS e 0,54 eV para o mínimo $^*\text{CHO}$. Entretanto, para o funcional $\omega\text{B97X-D3}$, que

apresenta energias quantitativamente mais precisas, os valores obtidos foram de 1,12 eV para o TS e 1,00 eV para o mínimo *CHO, indicando que o funcional ω B97X-D3 prevê uma quantidade maior de energia necessária para essa reação quando comparado com o funcional PBE. Além disso, o valor de energia da reação e da barreira da reação são próximas para PBE dentro do limite de erro de 0,05 eV, enquanto para ω B97X-D3 existe uma diferença entre elas. Essa discrepância de resultados entre os funcionais pode ser justificada pela imprecisão do funcional PBE que subestima os valores de energia relativa das estruturas, em 49,10% para o TS e 46% para o mínimo *CHO.

Assim como no sistema *in*, as cargas para os funcionais PBE e ω B97X-D3 não obtiveram diferenças significativas, assim o gráfico da figura 7 contém somente as cargas referentes ao funcional ω B97X-D3 para simplificá-lo. As cargas calculadas para as estruturas de interesse apresentaram comportamento similar ao sistema *in*, corroborando para a proposta de que o mecanismo da reação elementar envolve uma etapa elementar de transferência de um par próton-elétron. Apesar disso, o sistema *out* apresenta a separação de cargas entre o conjunto do *nanocluster* com adsorbatos e o conjunto das águas de solvatação de forma mais acentuada que o sistema *in*. Isso acontece porque o hidrogênio adsorvido nesse sistema tem menor grau de solvatação fazendo com que a carga negativa seja dispersada em maior quantidade para o *nanocluster*.

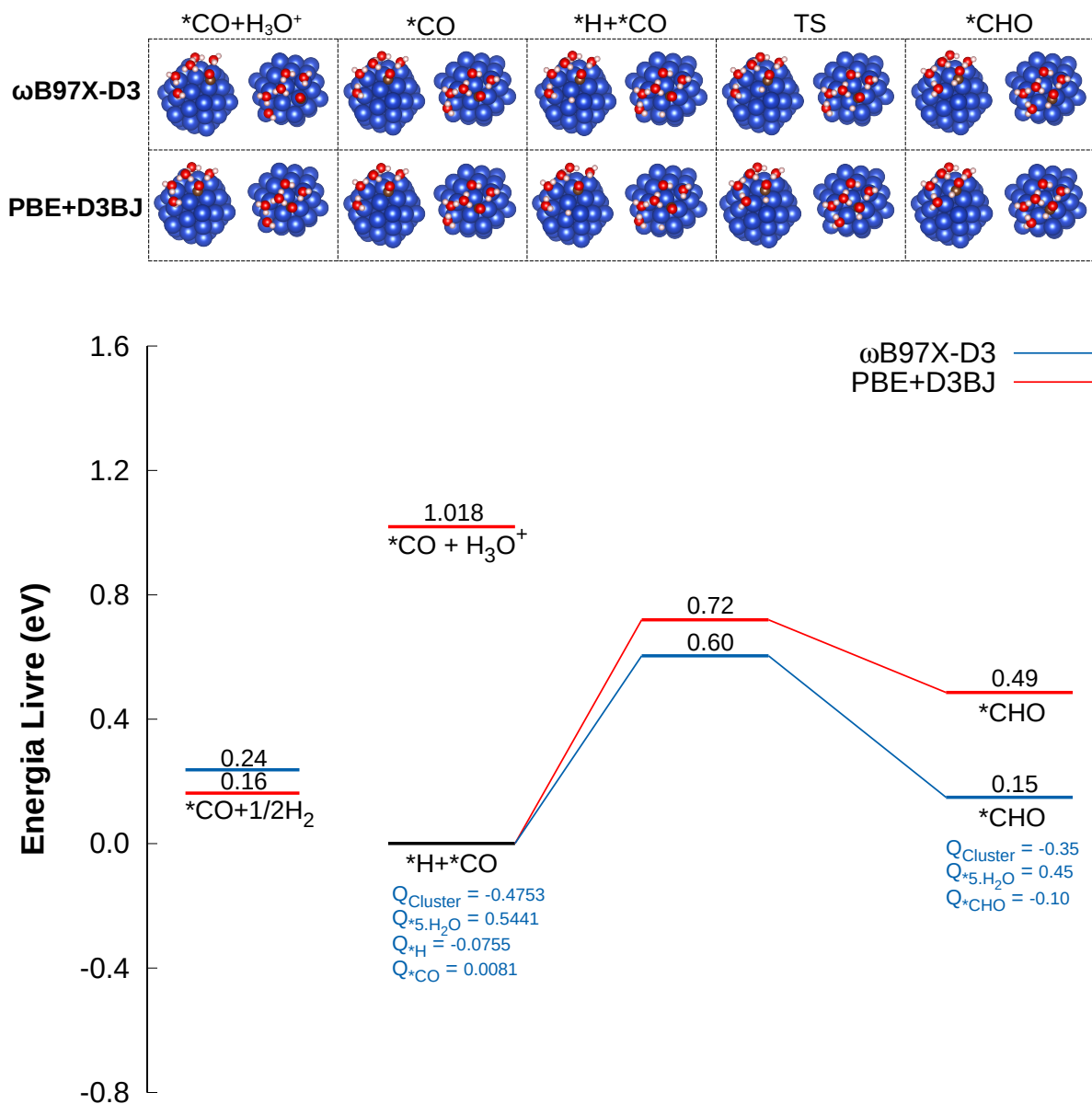
4.2.3 Sistema W-1

O sistema W-1 foi desenvolvido posicionando a estrutura de *CHO de modo que o hidrogênio fique apontado diretamente para uma molécula de água, assim como pode ser visto na figura 8. Tal estrutura foi elaborada com o objetivo de viabilizar a simulação da reação de hidrogenação do *CO via H_3O^+ . A otimização dessa estrutura resultou em uma modificação na estrutura de solvatação, com a formação de um anel de 4 componentes contendo 3 águas e o *CHO. O gráfico de PES da figura 8 apresenta as estruturas finais, as cargas e as energias, sendo essas expressas utilizando o mínimo *H + *CO como referência.

As estruturas de TS e de todos os mínimos obtidos em ambos os funcionais apresentaram similaridade estrutural e, portanto, são estruturas que permitem comparação entre si. As análises vibracionais foram realizadas para todas as estruturas. Os mínimos apresentaram apenas frequências reais, enquanto o TS exibiu uma única frequência imaginária, confirmando suas respectivas naturezas. Além disso, foi realizado um cálculo de IRC, o qual confirmou que o TS conecta os mínimos *H + *CO e *CHO ao longo do caminho reacional.

A estrutura de mínimo $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{*CO}$ foi construída manualmente a partir da estrutura de *CHO, removendo-se o hidrogênio e reposicionando-o em uma molécula de água situada diretamente à frente do oxigênio do *CO. Essa modificação foi realizada de forma a permitir a hidrogenação do *CO pelo H_3O^+ sem adsorção prévia do hidrogênio na superfície. Apesar disso, ao realizar o NEB para simular tal mecanismo, a distância entre o íon hidrônio e o *CO gerou hidrogênio livre antes da formação dos produtos nas primeiras iterações, o que não é

Figura 8 – Estruturas do sistema *W-1* no primeiro painel e gráfico da superfície de energia potencial (em inglês, PES) do sistema *W-1* no segundo painel. As cargas calculadas para o *nanocluster* (Q_{Cluster}), o conjunto das cinco moléculas de água ($Q_{5\text{H}_2\text{O}}$), o átomo de hidrogênio (Q_{H}), o monóxido de carbono (Q_{CO}) e o adsorbato $^*\text{CHO}$ (Q_{CHO}) estão representadas em unidade de carga elementar (e).



algo estável. Após alguns ciclos de iteração, o NEB passou a gerar naturalmente a adsorção do hidrogênio antes que ele se aproximasse do $^*\text{CO}$ e formasse o mínimo $^*\text{CHO}$. Além disso, a estrutura de H_3O^+ em PBE apresenta uma diferença de 1,018 eV em relação ao mínimo $^*\text{H} + ^*\text{CO}$, enquanto em $\omega\text{B97X-D3}$ essa diferença é de 1,851 eV. Esses resultados indicam que o mecanismo de hidrogenação direta do $^*\text{CO}$ via H_3O^+ não é energeticamente favorável. O valor em $\omega\text{B97X-D3}$ foi omitido no gráfico para manter sua escala.

Em relação aos reagentes $^*\text{CO} + \frac{1}{2}\text{H}_2$, as energias obtidas foram de 0,16 eV para PBE e 0,24 eV para $\omega\text{B97X-D3}$ em relação ao mínimo $^*\text{H} + ^*\text{CO}$, indicando que nesse

sistema o hidrogênio no estado adsorvido é menos energético que no estado gasoso, assim como é indicado na literatura (YANG et al., 2010; TAO et al., 2019; ZHANG et al., 2021; WANG et al., 2023). Além disso, em relação a reação global de conversão dos reagentes no produto *CHO , o funcional PBE prevê que a reação é endergônica com energia de 0,33 eV, enquanto em $\omega B97X-D3$ a reação é exergônica e apresenta -0,09 eV de energia. O resultado em PBE corrobora com o que é apresentado na literatura, porém o funcional $\omega B97X-D3$ apresenta um novo resultado, pois indica que a reação global é espontânea (PETERSON et al., 2010; NIE et al., 2014; CHENG et al., 2015; HUSSAIN et al., 2015; FENG et al., 2020; ZHANG; ZHOU, 2022). Esse resultado contrário ao que é apresentado na literatura ocorre porque nesse sistema os valores de energia da estrutura *CHO em PBE é superestimada ocultando o comportamento real e gerando uma interpretação incorreta a respeito da espontaneidade da reação.

Para entender essa mudança na reação, é possível observar que o mínimo *CHO desse sistema apresenta uma modificação no anel de solvatação quando comparado com as outras estruturas de *CHO obtidas em outros sistemas. Essa diferença está presente nas duas estruturas de água a esquerda do anel de solvatação que não exercem função de solvatação direta em relação a molécula de *CHO , mas ajudam a estabilizar o sistema realizando a solvatação do anel ao mesmo tempo que adsorvem no *nanocluster*, gerando um efeito de ancoragem. Ao comparar os valores de energia de todas as estruturas de *CHO obtidas nesse trabalho, foi observado que a estrutura *CHO do sistema *W-1*, em ambos funcionais, é a que detém menor valor de energia absoluta. Isso evidencia que a ancoragem presente somente nas estruturas desse sistema o tornam mais estável, apesar da estrutura de *CHO manter solvatação direta somente com 3 das 5 moléculas de água. A figura 10 apresenta um gráfico de comparação das energias de cada um dos mínimos *CHO obtidos para cada um dos funcionais.

Em relação a reação elementar partindo do mínimo $^*H + ^*CO$, o funcional PBE apresenta o valor de 0,72 eV para o TS, enquanto em $\omega B97X-D3$ o valor é de 0,60 eV, o que corresponde a uma diferença de 0,12 eV e uma diferença relativa de 20%. Porém, a estrutura de *CHO apresenta um valor de energia de 0,49 eV para PBE e 0,15 eV para $\omega B97X-D3$ o que resulta em uma diferença de 0,34 eV que corresponde a uma diferença relativa de 226%. Apesar desse resultado percentual, os dois funcionais indicam uma cinética de reação parecida. Em contrapartida, as estruturas de *CHO , de ambos os funcionais, são as que apresentam a menor energia em relação aos demais sistemas, mas a diferença de energia significativa entre elas demonstra que o PBE não consegue contabilizar, de forma assertiva, os efeitos gerados pela ancoragem do anel de solvatação. Ademais, a reação elementar é prevista como endergônica em ambos funcionais.

As cargas obtidas apresentaram valores similares para ambos funcionais e, por isso, somente as cargas em $\omega B97X-D3$ foram apresentadas no gráfico. Os valores obtidos indicam separação de cargas entre o conjunto de águas com adsorbatos e o *nanocluster* de

forma similar ao dois sistemas apresentados anteriormente, corroborando com o mecanismo proposto de transferência de próton-elétron. Assim como no sistema *out*, ocorreu uma perda de carga negativa no *nanocluster* entre o mínimo $^*H + ^*CO$ e o mínimo *CHO , demonstrando a transferência do elétron.

4.2.4 Sistema W-2

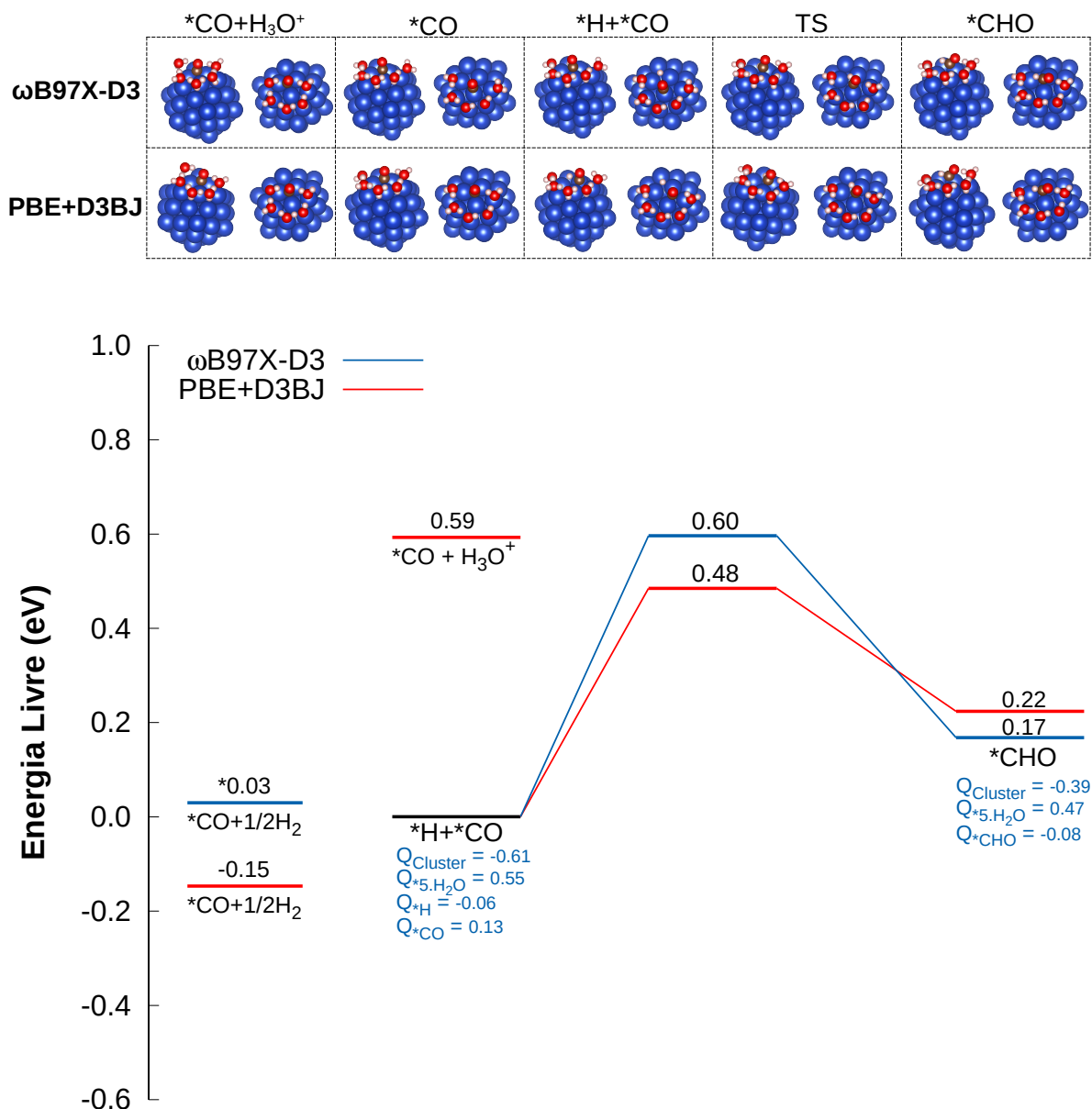
O sistema W-2 foi criado posicionando a estrutura de *CHO no anel de solvatação com o hidrogênio direcionado diretamente para uma molécula de água. A otimização dessa estrutura manteve a formação do anel no formato de hexágono, mas resultou em um achatamento do anel, com a estrutura de *CHO mais próxima à molécula de água localizada diretamente à sua frente. Todas as estruturas otimizadas, suas energias e suas cargas podem ser verificadas no gráfico da PES desse sistema contido na figura 9 que foi gerado utilizando a energia do $^*H + ^*CO$ como referência.

As estruturas obtidas para todos os mínimos e para o TS são similares estruturalmente em relação aos dois funcionais e, portanto, podem ser comparadas entre si. Além disso, os mínimos apresentaram somente frequências reais enquanto o TS apresentou uma frequência imaginária, confirmando suas identidades. A PES obtida na figura 9 foi validada utilizando um cálculo de IRC que conectou os mínimos $^*H + ^*CO$ e *CHO pelo TS obtido.

A estrutura $H_3O^+ + ^*CO$ foi criada com a transferência manual do hidrogênio do *CHO diretamente para a água mais próxima, com o objetivo de criar uma estrutura que permita o ataque direto do hidrogênio ao oxigênio do *CO . Entretanto, a otimização dessa estrutura gerou um mínimo com o H_3O^+ localizado na terceira água, contando a partir do *CO no sentido anti-horário. Tal estrutura não permite a simulação da hidrogenação direta do *CO , mas gera um mecanismo conhecido na literatura como *H-shuttling* em que o hidrogênio é transferido entre as águas até a hidrogenação do *CO (SHI et al., 2016). A energia obtida para esse reagente foi de 0,59 eV para PBE e 0,785 eV para $\omega B97X-D3$ em relação ao mínimo $^*H + ^*CO$, indicando estruturas com energia próxima ou superior ao valor apresentado para os estados de transição. Além disso, com o intuito de simular o mecanismo de *H-shuttling* foi realizado um cálculo de NEB e, posteriormente, um cálculo de IRC, mas não foram obtidas estruturas coerentes. Portanto, descartou-se a possibilidade do mecanismo de hidrogenação direta via íon hidrônio devido as dificuldades técnicas e ao fato de que o mínimo é energeticamente desfavorável. Em termos quantitativos, o funcional $\omega B97X-D3$ apresentou um valor de energia para o íon hidrônio duas vezes maior que a energia em PBE, indicando de forma absoluta a inviabilidade dessa estrutura.

O mínimo $^*CO + \frac{1}{2}H_2$ apresentou diferença em relação ao *CHO de 0,19 eV para $\omega B97X-D3$ e 0,32 eV para PBE evidenciando que a reação global é endergônica para ambos funcionais, o que corrobora com os resultados apresentados na literatura (PETERSON et al., 2010; NIE et al., 2014; CHENG et al., 2015; HUSSAIN et al., 2015; FENG et al., 2020; ZHANG; ZHOU, 2022). O maior valor observado para PBE é devido ao patamar dos

Figura 9 – Estruturas do sistema *W-2* no primeiro painel e gráfico da superfície de energia potencial (em inglês, PES) do sistema *W-2* no segundo painel. As cargas calculadas para o *nanocluster* (Q_{Cluster}), o conjunto das cinco moléculas de água ($Q_{5\text{H}_2\text{O}}$), o átomo de hidrogênio (Q_{H}), o monóxido de carbono (Q_{CO}) e o adsorbato $^*\text{CHO}$ (Q_{CHO}) estão representadas em unidade de carga elementar (e).



reagentes que apresentam uma estrutura mais estável quando comparado com o $^*\text{H} + ^*\text{CO}$. Isso demonstra que o PBE não é suficientemente preciso para descrever a energia de adsorção do hidrogênio nesse caso. Isso também implica em uma tendência do sistema de manter o hidrogênio livre, o que é incoerente com os resultados obtidos na literatura que indicam a adsorção natural do gás hidrogênio devido suas características físico-químicas (YANG et al., 2010; TAO et al., 2019; ZHANG et al., 2021; WANG et al., 2023).

Em relação ao mecanismo de hidrogenação da reação elementar, ambos funcionais apresentam uma reação endergônica. A energia de reação para PBE é de 0,22 eV enquanto

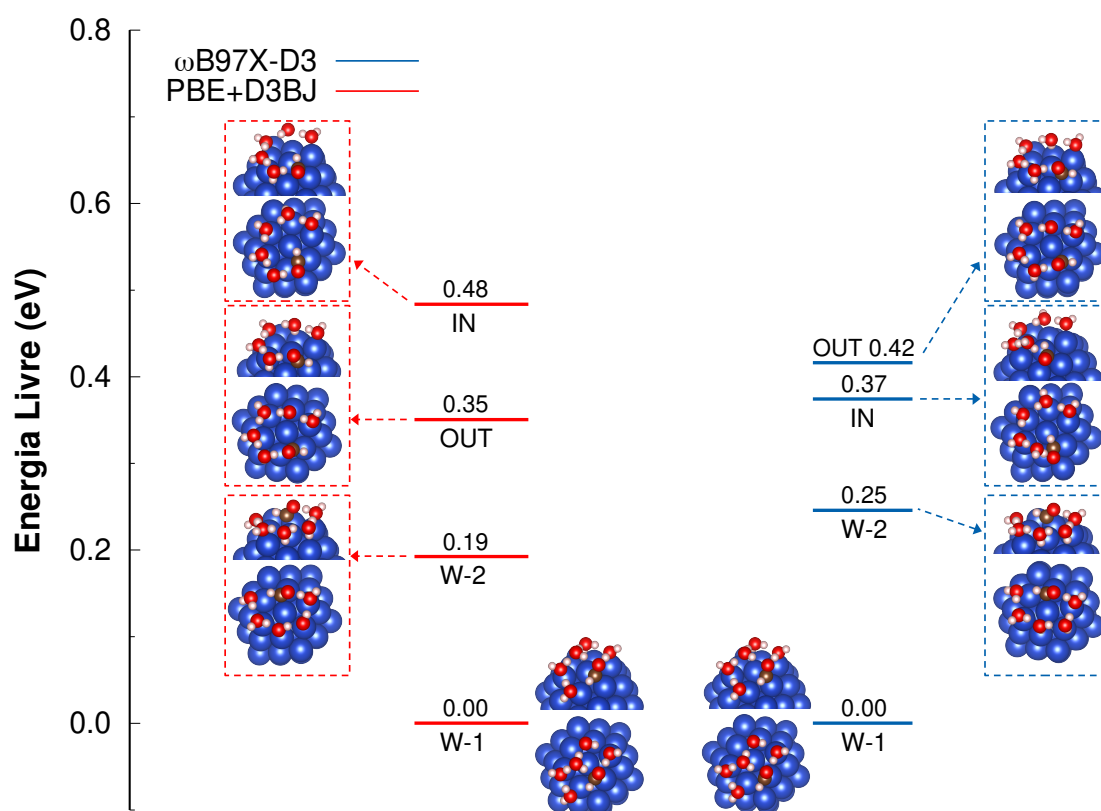
para ω B97X-D3 é de 0,17 eV, indicando que não existe uma diferença substancial entre os funcionais. Além disso, para a cinética da reação, o PBE detém uma barreira de 0,48 eV, enquanto o ω B97X-D3 apresenta uma barreira de 0,60 eV, sendo que a reação é cineticamente viável em ambos os casos. O PBE tem uma diferença de 20% em relação ao ω B97X-D3 no valor de energia da barreira, assinalando que para esse sistema o PBE subestima os valores das estruturas de TS encontradas.

As cargas obtidas para esse sistema corroboram com os resultados encontrados anteriormente, em que, existe uma perda de carga do *nanocluster* entre o mínimo $^*H + ^*CO$ e o mínimo *CHO . Essa perda de carga valida as suposições do mecanismo de transferência de próton-elétron em uma etapa elementar.

4.2.5 Resultados gerais

Dentre os mínimos *CHO obtidos, para o *nanocluster* contendo 55 átomos, o correspondente ao sistema *W-1* demonstrou menor energia, conforme gráfico da figura 10, que apresenta um comparativo entre as energias absolutas obtidas para cada mínimo.

Figura 10 – Gráfico de comparação das energias absolutas dos mínimos *CHO em PBE e ω B97X-D3



Isso é justificado pela ancoragem, conforme discutido na seção do sistema *W-1*, mas também é um resultado da quantidade de ligações de hidrogênio que o *CHO está realizando. É possível observar que as estruturas *in* e *out* que apresentaram as maiores energias, em

ambos funcionais, efetuam somente uma ligação de hidrogênio entre o hidrogênio da água mais próxima e o oxigênio do $^*\text{CHO}$. Entretanto, a estrutura do sistema *W-2* apresenta duas ligações de hidrogênio, sendo a primeira entre o hidrogênio de uma água próxima e o oxigênio do $^*\text{CHO}$, e a segunda entre o hidrogênio do $^*\text{CHO}$ e o oxigênio de outra água próxima. Desse modo, a energia do sistema *W-2* é intermediária, sendo menor que os sistemas *in* e *out*, mas maior que o sistema *W-1*. Por fim, a estrutura do sistema *W-1*, que apresenta a menor energia, realiza três ligações de hidrogênio: a primeira entre o hidrogênio do $^*\text{CHO}$ e o oxigênio de uma água próxima, a segunda e a terceira entre hidrogênios de águas próximas e o oxigênio do $^*\text{CHO}$.

As energias são parecidas para os sistemas *W-1* e *W-2* entre os funcionais, demonstrando que a estabilidade é descrita de forma similar. Apesar disso, existe uma diferença entre os sistemas *in* e *out* no funcional PBE que não é observado no funcional $\omega\text{B97X-D3}$. Essa diferença presente no PBE é devido ao nível de solvatação do hidrogênio do $^*\text{CHO}$, demonstrando que o PBE pode apresentar distorções nesses casos, dependendo da sua disposição espacial.

5 Conclusão

O funcional PBE é amplamente utilizado no estudo teórico da CO₂RR por apresentar viabilidade na metodologia que envolve condições periódicas. Entretanto, os resultados apresentados corroboraram com a ideia indicada inicialmente, na qual o PBE apresenta um grau de imprecisão quantitativa e, em alguns casos, os resultados qualitativos e interpretativos também são afetados por tal imprecisão.

Em relação ao icosaedro de 13 átomos, os valores indicam uma tendência termodinâmica de produção de *CHO em ambos os funcionais, mas apresentam diferenças percentuais de no mínimo 10% entre os funcionais. Esse percentual de diferença está alinhado com os sistemas contendo 55 átomos, nos quais PBE e ω B97X-D3 permaneceram em patamares próximos de 20%, mesmo nos sistemas em que apresentam maior estabilidade como é o caso do *W-1*. Apesar disso, sistemas menos estáveis obtiveram valores percentuais maiores que estão mais correlacionados com algumas diferenças de configurações estruturais.

Em relação ao icosaedro de 55 átomos, o sistema *W-1* foi o que apresentou a menor energia de reação elementar dentre os demais, 0,49 eV e 0,15 eV para PBE e ω B97X-D3, respectivamente. Esse resultado se justifica pelo efeito de ancoragem realizado pela solvatação das moléculas de água e um maior grau de solvatação direta do adsorbato que é proporcionado pelas ligações de hidrogênio entre as moléculas de água e os adsorbatos. Além disso, os resultados indicaram que a reação de hidrogenação do *CO ocorre preferencialmente por meio de *H, enquanto as reações via H₃O⁺ são impedidas termodinamicamente. Esse resultado descarta o mecanismo de *H-shuttling* para esse tipo de estrutura.

As estabilidades de adsorção do hidrogênio e do CO apresentaram discrepâncias em PBE, sendo que, em alguns casos, elas não foram observadas em ω B97X-D3. Ademais, o sistema *W-1* indicou a espontaneidade da reação global de hidrogenação do *CO, sendo que tal resultado ainda não foi encontrado na literatura.

Pretende-se dar continuidade a esse trabalho incluindo no sistema do *nanocluster* contendo 13 átomos, o estudo com solvatação explícita e o estudo da cinética da reação. Além disso, para o *nanocluster* de 55 átomos pretende-se incluir o estudo da reação para formação de *COH mantendo a mesma modelagem apresentada anteriormente e avaliar novos formatos de solvatação a fim de compreender melhor o resultado de espontaneidade obtido. Ambas adições serão realizadas para a apresentação em artigo posterior a esse trabalho de dissertação.

Referências

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. 2. ed. New York: Wiley, 2001. ISBN 0-471-04372-9. Citado na página 37.

BLYHOLDER, G. Molecular orbital view of chemisorbed carbon monoxide. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 68, n. 10, p. 2772–2777, 1964. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/j100792a006>>. Citado 3 vezes nas páginas 13, 35 e 36.

BRETT, C.; BRETT, A. **Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications**. Oxford University Press, 1993. (Oxford science publications). ISBN 9780198553885. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=NmmeQgAACAAJ>>. Citado na página 37.

BURSCHE, M. et al. Best-practice dft protocols for basic molecular computational chemistry. **Angewandte Chemie**, v. 134, n. 42, p. e202205735, 2022. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/ange.202205735>>. Citado 2 vezes nas páginas 40 e 51.

CHAI, J.-D.; HEAD-GORDON, M. Systematic optimization of long-range corrected hybrid density functionals. **The Journal of Chemical Physics**, v. 128, n. 8, p. 084106, 02 2008. ISSN 0021-9606. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.2834918>>. Citado na página 40.

CHENG, T.; XIAO, H.; GODDARD, W. A. I. Free-energy barriers and reaction mechanisms for the electrochemical reduction of co on the cu(100) surface, including multiple layers of explicit solvent at ph 0. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 6, n. 23, p. 4767–4773, 2015. PMID: 26562750. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.5b02247>>. Citado 4 vezes nas páginas 15, 51, 56 e 57.

DIRAC, P. A. M. The quantum theory of the electron. **Proceedings of the Royal Society A**, v. 117, p. 610–624, 1928. Citado na página 20.

DO, H. H.; TRUONG, H. B. Ni, co, zn, and cu metal-organic framework-based nanomaterials for electrochemical reduction of co₂: A review. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, Beilstein-Institut, v. 14, p. 904–911, 2023. ISSN 2190-4286. Disponível em: <<https://doi.org/10.3762/bjnano.14.74>>. Citado na página 12.

ECHENIQUE, P.; ALONSO, J. L. A mathematical and computational review of hartree–fock scf methods in quantum chemistry. **Molecular Physics**, Taylor & Francis, v. 105, n. 23-24, p. 3057–3098, 2007. Citado na página 18.

ELDESOUKI, M.; RASHED, A.; EL-MONEIM, A. A comprehensive overview of carbon dioxide, including emission sources, capture technologies, and the conversion into value-added products. **Clean Techn Environ Policy**, v. 25, p. 3131–3148, 2023. Citado na página 12.

EMBERSON, R.; KIRSCHBAUM, D.; STANLEY, T. Global connections between el nino and landslide impacts. **Nature Communications**, v. 12, p. 2262, 2021. Citado na página 12.

- ENDRŐDI, B. et al. Continuous-flow electroreduction of carbon dioxide. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 62, p. 133–154, 2017. ISSN 0360-1285. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360128517300333>>. Citado na página 13.
- FEIBELMAN, P. J. et al. The co/pt(111) puzzle. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 18, p. 4018–4025, 2001. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp002302t>>. Citado 2 vezes nas páginas 48 e 52.
- FENG, Y. et al. Electrochemical CO_2 reduction reaction on m@cu(211) bimetallic single-atom surface alloys: Mechanism, kinetics, and catalyst screening. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 8, n. 1, p. 210–222, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b05183>>. Citado 3 vezes nas páginas 51, 56 e 57.
- FERRANDO, R. **Structure and Properties of Nanoalloys**. 1st. ed. [S.l.]: Elsevier, 2016. v. 10. 350 p. (Frontiers of Nanoscience, v. 10). Published on August 5, 2016. ISBN 9780081002124. Citado na página 35.
- HAMMER, B.; NØRSKOV, J. Why gold is the noblest of all the metals. **Nature**, v. 376, p. 238–240, 1995. Citado 3 vezes nas páginas 13, 14 e 36.
- HANDY, N. C.; POPLÉ, J. A.; SHAVITT, I. Samuel francis boys. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 15, p. 6007–6016, 1996. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp963465d>>. Citado na página 26.
- HENKELMAN, G.; UBERUAGA, B. P.; JÓNSSON, H. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. **The Journal of Chemical Physics**, v. 113, n. 22, p. 9901–9904, 12 2000. ISSN 0021-9606. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1329672>>. Citado na página 45.
- HIRSHFELD, F. L. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. **Theoretica Chimica Acta**, v. 44, p. 129–138, 1977. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/BF00549096>>. Citado na página 45.
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, American Physical Society, v. 136, n. 3B, p. B864–B871, November 1964. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864>>. Citado 2 vezes nas páginas 27 e 29.
- HOPPE, R. The coordination number – an “inorganic chameleon”. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 9, n. 1, p. 25–34, 1970. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.197000251>>. Citado na página 42.
- HUSSAIN, J.; SKÚLASON, E.; JÓNSSON, H. Computational study of electrochemical CO_2 reduction at transition metal electrodes. **Procedia Computer Science**, v. 51, p. 1865–1871, 2015. ISSN 1877-0509. International Conference On Computational Science, ICCS 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1877050915012272>>. Citado 3 vezes nas páginas 51, 56 e 57.
- ISHIDA, K.; MOROKUMA, K.; KOMORNICKI, A. The intrinsic reaction coordinate. an ab-initio calculation for $\text{HNC} \rightarrow \text{HCN}$ and $\text{H} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$. **The Journal of Chemical Physics**, v. 66, n. 5, p. 2153–2156, 03 1977. ISSN 0021-9606. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1-434152>>. Citado na página 45.

IUPAC. **Oxidation**. International Union of Pure and Applied Chemistry, 2025. IUPAC Compendium of Chemical Terminology (Gold Book), 5th edition. Disponível em: <<https://doi.org/10.1351/goldbook.O04362>>. Citado na página 36.

IUPAC. **Reducing**. International Union of Pure and Applied Chemistry, 2025. IUPAC Compendium of Chemical Terminology (Gold Book), 5th edition. Disponível em: <<https://doi.org/10.1351/goldbook.R05221>>. Citado na página 36.

JENSEN, F. **Introduction to Computational Chemistry**. Wiley, 1999. ISBN 9780471980858. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=PUBCAQAIAAJ>>. Citado 9 vezes nas páginas 23, 24, 25, 28, 29, 30, 31, 32 e 34.

JERKIEWICZ, G. Standard and reversible hydrogen electrodes: Theory, design, operation, and applications. **ACS Catalysis**, v. 10, n. 15, p. 8409–8417, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acscatal.0c02046>>. Citado na página 38.

JHONG, H.-R. MA, S.; KENIS, P. J. Electrochemical conversion of CO_2 to useful chemicals: current status, remaining challenges, and future opportunities. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 2, n. 2, p. 191–199, 2013. ISSN 2211-3398. Nanotechnology / Separation engineering. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211339813000294>>. Citado na página 13.

LEVINE, I. N.; BUSCH, D. H.; SHULL, H. **Quantum chemistry**. [S.l.]: Pearson Prentice Hall Upper Saddle River, NJ, 2009. v. 6. Citado 16 vezes nas páginas 17, 18, 19, 20, 21, 22, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 34 e 40.

LEWARS, E. **Computational Chemistry**. [S.l.]: Springer, 2016. ISBN 978-3-319-30914-9. Citado 3 vezes nas páginas 22, 28 e 29.

LI, Y.; CHAN, S. H.; SUN, Q. Heterogeneous catalytic conversion of CO_2 : a comprehensive theoretical review. **Nanoscale**, The Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 19, p. 8663–8683, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C5NR00092K>>. Citado 4 vezes nas páginas 13, 35, 37 e 38.

LIN, Y. et al. Long-range corrected hybrid density functionals with improved dispersion corrections. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 9, p. 263–272, 2012. Citado na página 40.

LIU, C. et al. Hysteresis of the El Niño–southern oscillation to CO_2 forcing. **Science Advances**, v. 9, n. 31, p. eadh8442, 2023. Disponível em: <<https://www.science.org/doi/abs/10.1126/sciadv.adh8442>>. Citado na página 12.

MCQUARRIE, D. A. **Statistical Mechanics**. New York: Harper & Row, 1976. ISBN 0-06-044366-9. Citado na página 45.

MEINSHAUSEN, M. et al. Greenhouse-gas emission targets for limiting global warming to 2 °C. **Nature**, v. 458, p. 1158–1162, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/nature08017>>. Citado na página 12.

NASCIMENTO, G. R. et al. Influence of CO doping on copper nanoclusters for CO electroreduction. **ACS Omega**, v. 9, n. 47, p. 47114–47121, 2024. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acsomega.4c07514>>. Citado 3 vezes nas páginas 35, 38 e 42.

NEESE, F. The orca program system. **WIRES Comput. Molec. Sci.**, v. 2, n. 1, p. 73–78, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 40 e 45.

NEESE, F. Software update: the orca program system, version 5.0. **WIRES Comput. Molec. Sci.**, v. 12, n. 1, p. e1606, 2022. Citado na página 40.

NI, B.; SHI, Y.; WANG, X. The sub-nanometer scale as a new focus in nanoscience. **Advanced Materials**, v. 30, n. 43, p. 1802031, 2018. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.201802031>>. Citado na página 35.

NIE, X. et al. Selectivity of co₂ reduction on copper electrodes: The role of the kinetics of elementary steps. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 52, n. 9, p. 2459–2462, 2013. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.201208320>>. Citado na página 14.

NIE, X. et al. Reaction mechanisms of co₂ electrochemical reduction on cu(111) determined with density functional theory. **Journal of Catalysis**, v. 312, p. 108–122, 2014. ISSN 0021-9517. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951714000232>>. Citado 4 vezes nas páginas 15, 51, 56 e 57.

NØRSKOV, J. K. et al. Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 46, p. 17886–17892, 2004. PMID: 39682080. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp047349j>>. Citado 2 vezes nas páginas 37 e 45.

NORTH, M. Chapter 1 - what is co₂? thermodynamics, basic reactions and physical chemistry. In: STYRING, P.; QUADRELLI, E. A.; ARMSTRONG, K. (Ed.). **Carbon Dioxide Utilisation**. Amsterdam: Elsevier, 2015. p. 3–17. ISBN 978-0-444-62746-9. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444627469000013>>. Citado na página 12.

ODENDAHL, N. L.; GEISLER, P. L. Local ice-like structure at the liquid water surface. **Journal of the American Chemical Society**, v. 144, n. 25, p. 11178–11188, 2022. PMID: 35696525. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jacs.2c01827>>. Citado na página 43.

PAULA, J. de; ATKINS, P. **Físico-química: vol. 1**. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. Citado na página 18.

PAULI, W. The connection between spin and statistics. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 58, p. 716–722, Oct 1940. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.58.716>>. Citado na página 20.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 77, p. 3865–3868, Oct 1996. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.3865>>. Citado na página 40.

PETERSON, A. A. et al. How copper catalyzes the electroreduction of carbon dioxide into hydrocarbon fuels. **Energy Environ. Sci.**, The Royal Society of Chemistry, v. 3, n. 9, p. 1311–1315, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C0EE00071J>>. Citado 6 vezes nas páginas 14, 37, 45, 51, 56 e 57.

PETTERSSON, L.; NILSSON, A. A molecular perspective on the d-band model: Synergy between experiment and theory. **Topics in Catalysis**, v. 57, 02 2014. Citado 3 vezes nas páginas 13, 14 e 36.

PEVERATI, R.; TRUHLAR, D. G. M11-L: A local density functional that provides improved accuracy for electronic structure calculations in chemistry and physics. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 3, n. 1, p. 117–124, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jz201525m>>. Citado na página 40.

RENDÓN-CALLE, A.; BUILES, S.; CALLE-VALLEJO, F. A brief review of the computational modeling of CO₂ electroreduction on Cu electrodes. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 9, p. 158–165, 2018. ISSN 2451-9103. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2451910318300450>>. Citado 3 vezes nas páginas 13, 35 e 38.

SAKURAI, J. J.; TUAN, S. F. **Modern Quantum Mechanics**. Revised edition. Reading, MA: Addison-Wesley, 1994. (QC174.L2.525). Includes bibliographical references and index. ISBN 0-201-53929-2. Citado na página 20.

SHANG, L.; XU, J.; NIENHAUS, G. U. Recent advances in synthesizing metal nanocluster-based nanocomposites for application in sensing, imaging and catalysis. **Nano Today**, v. 28, p. 100767, 2019. ISSN 1748-0132. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1748013219301537>>. Citado na página 35.

SHERILL, C. D. **The Born-Oppenheimer Approximation**. 2005. <<http://vergil.chemistry.gatech.edu/notes/bo/bo.pdf>>. Accessed: 2024-11-13. Citado na página 17.

SHI, C. et al. Barriers of electrochemical CO₂ reduction on transition metals. **Organic Process Research and Development**, American Chemical Society, v. 20, n. 8, p. 1424–1430, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 57.

SILVA, J. D. et al. Reconstruction of core and surface nanoparticles: The example of Pt₅₅ and Au₅₅. **Physical Review B - PHYS REV B**, v. 82, 11 2010. Citado na página 42.

SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos de Química Analítica**. 8. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2006. ISBN 9788522104369. Citado na página 38.

SKÜLASON, E. et al. Modeling the electrochemical hydrogen oxidation and evolution reactions on the basis of density functional theory calculations. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 50, p. 22374–22374, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp110913n>>. Citado na página 37.

STERN, O.; GERLACH, W. Der experimentelle nachweis der richtungsquantelung im magnetfeld. **Zeitschrift für Physik**, v. 9, p. 349–352, 1922. Citado na página 20.

SZABO, A.; OSTLUND, N. **Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory**. Dover Publications, 1996. (Dover Books on Chemistry). ISBN 9780486691862. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=6mV9gYzEkgIC>>. Citado 6 vezes nas páginas 17, 18, 19, 21, 22 e 23.

TAKIGAWA, I. et al. Machine-learning prediction of the d-band center for metals and bimetals. **RSC Adv.**, The Royal Society of Chemistry, v. 6, p. 52587–52595, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C6RA04345C>>. Citado na página 14.

TAO, H. et al. What is the best size of subnanometer copper clusters for CO_2 conversion to methanol at Cu/TiO_2 interfaces? a density functional theory study. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 123, n. 39, p. 24118–24132, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b06947>>. Citado 4 vezes nas páginas 51, 52, 56 e 58.

TUFA, R. A. et al. Towards highly efficient electrochemical CO_2 reduction: Cell designs, membranes and electrocatalysts. **Applied Energy**, v. 277, p. 115557, 2020. ISSN 0306-2619. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261920310692>>. Citado 2 vezes nas páginas 12 e 13.

UHLENBECK, G. E.; GOUDSMIT, S. Spinning electrons and the structure of spectra. **Nature**, v. 117, p. 264–265, 1926. Citado na página 20.

VERGA, L. G. et al. The role of site coordination on the CO_2 electroreduction pathway on stepped and defective copper surfaces. **Catal. Sci. Technol.**, The Royal Society of Chemistry, v. 11, n. 8, p. 2770–2781, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/D0CY02337J>>. Citado na página 13.

WANG, G. et al. Continued increase of extreme el niño frequency long after 1.5°C warming stabilization. **Nature Clim Change**, v. 7, p. 568–572, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/nclimate3351>>. Citado na página 12.

WANG, Y. et al. Selective hydrogenation of CO_2 to CH_3OH on a dynamically magic single-cluster catalyst: $\text{Cu}_3/\text{MoS}_2/\text{Ag}(111)$. **ACS Catalysis**, v. 13, n. 1, p. 714–724, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acscatal.2c05072>>. Citado 4 vezes nas páginas 51, 52, 56 e 58.

WEIGEND, F.; AHLRICHS, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for h to rn: Design and assessment of accuracy. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, The Royal Society of Chemistry, v. 7, p. 3297–3305, 2005. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/B508541A>>. Citado na página 40.

YAN, Z. et al. Eastward shift and extension of enso-induced tropical precipitation anomalies under global warming. **Science Advances**, v. 6, n. 2, p. eaax4177, 2020. Disponível em: <<https://www.science.org/doi/abs/10.1126/sciadv.aax4177>>. Citado na página 12.

YANG, Y. et al. Fundamental studies of methanol synthesis from CO_2 hydrogenation on $\text{Cu}(111)$, Cu clusters, and $\text{Cu}/\text{ZnO}(000)$. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, The Royal Society of Chemistry, v. 12, n. 33, p. 9909–9917, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C001484B>>. Citado 4 vezes nas páginas 51, 52, 56 e 58.

ZHANG, L. et al. Theoretical investigation onto the reaction mechanism of dry reforming of methane on core–shell Cu-Ni-Pt ternary alloy clusters. **Chemical Physics Letters**, v. 781, p. 138975, 2021. ISSN 0009-2614. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261421006588>>. Citado 4 vezes nas páginas 51, 52, 56 e 58.

ZHANG, X.; ZHOU, Z. Perspective on theoretical models for CO_2 electrochemical reduction. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 126, n. 8, p. 3820–3829, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c10870>>. Citado 3 vezes nas páginas 51, 56 e 57.