



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Estudo teórico de espécies adsorvidas em ZnO
envolvidas na síntese de metanol

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ÍTALO PIMENTEL DE LIMA

BRASÍLIA – DF,

2014



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Estudo teórico de espécies adsorvidas em ZnO envolvidas na síntese de metanol

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade de Brasília como requisito parcial da obtenção do título de mestre.

Autor: Ítalo Pimentel de Lima

Orientador: João Batista Lopes Martins

BRASÍLIA – DF,
Abril de 2014

ESPAÇO PARA FOLHA DE APROVAÇÃO – segundo resolução N° 03/2005, isso deve ser disponibilizado pela secretaria.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, que me apoiaram e incentivaram durante todo o percurso. É evidente que sem o apoio deles nada disso teria sido feito.

Aos amigos do laboratório do qual faço parte (Laboratório de Química Computacional - LQC), assim como aos amigos do laboratório ao lado (Laboratório de Modelagem de Sistemas Complexos - LMSC).

Aos professores, tanto pela amizade como por terem contribuído para a minha formação. Destes, três devem ser mencionados expressamente:

- 1) Ao professor João B. L. Batista, pela orientação, paciência.
- 2) Ao professor Ricardo Gargano, pela colaboração.
- 3) Ao professor José R. dos S. Politi, pelas várias conversas referentes a assuntos envolvidos neste trabalho.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

RESUMO

Neste trabalho foram realizados estudos de adsorção sobre a superfície $10\bar{1}0$ de óxido de zinco. As moléculas analisadas foram monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂) e intermediários de hidrogenação de CO para metanol, além do metanol. Nesses estudos utilizou-se o funcional PW91 juntamente com o método de *Projector Augmented Wave* (PAW) para a descrição teórica do sistema. Posteriormente, foi construída a curva de energia potencial (CEP) para a adsorção de monóxido de carbono, utilizada para a determinação das constantes espectroscópicas. Também foram realizados estudos sobre a influência da concentração de CO – variação da cobertura – e sua relação com parâmetros geométricos. A densidade de estados para a adsorção é discutida e correlacionada com dados de UPS (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy) experimentais. Para a adsorção de CO₂, foram analisadas adsorções em diferentes geometrias. Em todos os casos de adsorção são apresentadas a diferença de densidade eletrônica e a função de localização eletrônica (ELF). Os resultados obtidos apresentaram boa correlação com dados experimentais e teóricos. Principalmente com relação às energias de interação que se mostraram em boa concordância com os resultados experimentais. Além disso, pela primeira vez foram apresentadas as constantes espectroscópicas para a adsorção de CO em ZnO. Os resultados da taxa de cobertura de CO em ZnO apresentaram coerência com dados de infravermelho. A adsorção de CO₂ também mostrou boa correlação com resultados teóricos. Dentre os intermediários, a interação de formila levou a geração de formato.

ABSTRACT

In this work, studies have been conducted in order to analyze the reactivity of the zinc oxide (ZnO) non-polar (10 $\bar{1}$ 0) surface. The molecules used were carbon monoxide (CO), carbon dioxide (CO₂) and some intermediates from the direct hydrogenation of CO to methanol, as well as methanol. The method employed was Projector Augmented Wave (PAW) with the functional PW91. After that a potential energy curve was created for the adsorption of CO, and then used to find the spectroscopic constants. The effect of the concentration and geometric parameters were discussed as well as the density of states (DOS), which was compared to UPS data. Although the hydrogenation study using the CO₂ route was not done, the adsorption of CO₂ was carried out to some extent and compared to the literature. In all cases, the Electron Localization Function (ELF) and the difference of electronic density were plotted. The results showed good correlation with experimental and theoretical data. Mainly for the interaction energies that showed a reasonable agreement with experimental data. Furthermore, for the first time, the spectroscopic constants for the CO adsorption on ZnO were reported. The results of CO coverage on ZnO present agreement with infrared data. The adsorption of CO₂ also showed correlation with the literature theoretical calculations. Among the intermediates, the interaction of formyl leads to the formation of formate specie.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	xii
Lista de Abreviações	xiv
1. Introdução.....	1
1.1. Aplicações de Óxido de Zinco.....	2
1.2. Produção de óxido de zinco e catalisadores para síntese de metanol	2
1.3. Estudo da síntese de metanol em catalisadores contendo ZnO	4
1.4. Mecanismo da síntese de metanol	6
1.5. Objetivo	10
1.6. Organização	10
2. Metodologias aplicadas a sólidos.....	12
2.1. Metodologia por aglomerado (<i>cluster</i>)	12
2.1.1. Correções para o aglomerado	13
2.1.1.1. Saturação das <i>dangling bonds</i>	14
2.1.1.2. Correção por cargas pontuais	14
2.1.1.3. Mecânica Quântica/ Mecânica Molecular (QM/MM)	15
2.2. Metodologia periódica	15
3. Métodos.....	18
3.1. Aproximação Born-Oppenheimer (ABO).....	18
3.2. Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	20
3.3. Pseudo-potenciais e ondas planas	24
3.3.1. Pseudo-potenciais	24
3.3.2. Ondas planas.....	26
3.4. Solução da equação de Schrödinger nuclear.....	27
3.5. Método de representação da variável discreta (DVR)	28

3.6. Detalhes computacionais	29
4. Resultados e Discussões	32
4.1. Procedimentos preliminares para modelagem	32
4.1.1. Análise da energia de corte.....	32
4.1.2. Análise dos pontos k.....	34
4.1.3. Análise da energia de superfície	35
4.2. Adsorção de monóxido de carbono.....	40
4.2.1. Efeito da concentração.....	43
4.2.2. Densidade de estados.....	49
4.3. Intermediários para hidrogenação de CO	52
4.3.1. Formila (HCO)	53
4.3.2. Formaldeído (H ₂ CO)	56
4.3.3. Metóxi (H ₃ CO)	59
4.4. Adsorção de metanol	64
4.5. Adsorção de CO ₂	67
4.5.1. Conformação em ponte (Zn-Zn).....	67
4.5.2. Conformação linear	70
4.5.3. Conformação CO ₂ (4-centros) – formação de carbonato	72
Conclusões e Perspectivas	76
Referências Bibliográficas.....	78
Anexo	84

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Supostas rotas para a síntese de metanol sobre catalisadores contendo ZnO. Retirada da ref. [35]. A rota tratada neste trabalho é da direita, que passa por Formila, Formaldeído e Metóxi.	10
Figura 2: Exemplo da abordagem QM/MM. A parte interna ("inner region") é tratada com mecânica quântica enquanto a parte externa ("outer region") é tratada com mecânica molecular. Retirada da ref. [39].....	15
Figura 3: Moléculas de monóxidos do grupo 14. Correção relativística fracionária $\delta relP$ contra $\gamma^2 = (\alpha Z)^2$. A Figura mostra que a correção para óxidos mais pesados é obrigatória porque o desvio da reta (método não relativístico) é grande. Figura retirada da ref. [57].	20
Figura 4: Representação da função de onda radial do oxigênio 2p (linha sólida), do pseudo-potencial de norma-conservada (linha pontilhada) e do pseudo-potencial "ultrasoft" (linha tracejada). Figura retirada da ref. [62].	25
Figura 5: Representação da supercélula no eixo "b" (visão lateral) somente com vácuo. Zinco e oxigênio estão representados nas cores cinza e vermelho, respectivamente.	36
Figura 6: Representação da supercélula no eixo "a" (superfície onde ocorre a adsorção). Zinco e oxigênio são representados na cor cinza e vermelho, respectivamente.	36
Figura 7: Representação gráfica da convergência da energia de superfície para ZnO(1010).	37
Figura 8: Vermelho e cinza representam os átomos de oxigênio e zinco, respectivamente. Retirado da ref. [78].	38
Figura 9: Os átomos de zinco, oxigênio e carbono são representados em azul, vermelho e cinza, respectivamente. O ângulo θ é com relação a normal à superfície.	41
Figura 10: ELF em isosuperfície 0,75 para o CO adsorvido.	41
Figura 11: Diferença de densidade eletrônica $\Delta\rho = \rho_{ZnO} - CO - (\rho_{ZnO} + \rho_{CO})$. Densidade positiva em verde, negativa em vermelho. As ligações entre as espécies não aparecem devido a restrições do programa de visualização. Valor da isosuperfície em 0,0008.	42
Figura 12: Representação da superfície e seus sítios (vista superior). Os monóxidos são adsorvidos nos átomos de zinco mais altos (na figura, são os que estão acima do nome do sítio). Zinco em cinza, oxigênio em vermelho.	43

Figura 13: Representação da superfície sem relaxação e vácuo. Somente as duas primeiras camadas são apresentadas. Zinco em amarelo, oxigênio em vermelho.	45
Figura 14: Representação da superfície relaxada e com vácuo. Somente as duas primeiras camadas são apresentadas. Zinco em amarelo, oxigênio em vermelho.	45
Figura 15: Modificações nas duas primeiras camadas com a adsorção de CO. a) 1 CO; b) 2CO; c) 4 CO e d) 6 CO. Zinco em amarelo, oxigênio em vermelho e carbono em marrom.	46
Figura 16: Curva de dissociação para a ligação Zn-C. Foram utilizados 568 pontos (de 1,6 a 7,8 Å) com intervalo 0,01 Å. Na curva são apresentados somente os pontos entre 1,7 e 4,5 Å.	47
Figura 17: Comparação entre a Densidade de Estados (DOS) para camadas diferentes e para a superfície com adsorção de CO, projetado somente para a banda d. O nível de Fermi foi transladado para zero. “Vac.” e “Sup.” São abreviações para vácuo e superfície, respectivamente.	50
Figura 18: Comparação da densidade de estados total para o CO livre (em preto) com a soma da densidade de estados projetada para o carbono e o oxigênio do monóxido adsorvido. A legenda em preto se refere aos picos da densidade de estados total do CO livre.	52
Figura 19: Representação da geometria do intermediário HCO (visão lateral). Zinco em cinza, oxigênio em vermelho, carbono em marrom e hidrogênio em rosa.	54
Figura 20: Representação da geometria do intermediário HCO (visão superior). Zinco em cinza, oxigênio em vermelho, carbono em marrom e hidrogênio em rosa.	54
Figura 21: ELF em isosuperfície 0,75 para o HCO.	56
Figura 22: Diferença de densidade eletrônica em isosuperfície 0,008 para o HCO. Densidade positiva em verde, negativa em vermelho.	56
Figura 23: Representação da geometria do intermediário H ₂ CO (visão lateral). Zinco em cinza, oxigênio em vermelho, carbono em marrom e hidrogênio em rosa.	57
Figura 24: Representação da geometria do intermediário H ₂ CO (visão superior). Zinco em cinza, oxigênio em vermelho, carbono em marrom e hidrogênio em rosa.	57
Figura 25: ELF em isosuperfície 0,75 para H ₂ CO.	59
Figura 26: Diferença de densidade eletrônica em isosuperfície 0,008 para o H ₂ CO. Densidade positiva em verde, negativa em vermelho.	59
Figura 27: Representação do intermediário metóxi (visão lateral). Zinco em cinza, oxigênio em vermelho, carbono em marrom e hidrogênio em rosa.	60

Figura 28: Representação do intermediário metóxi (visão lateral). Zinco em cinza, oxigênio em vermelho, carbono em marrom e hidrogênio em rosa.	60
Figura 29: Representação do radical metóxi (visão superior). Zinco em cinza, oxigênio em vermelho, carbono em marrom e hidrogênio em rosa.	60
Figura 30: ELF em isosuperfície 0,75 para o H ₃ CO.	62
Figura 31: Diferença de densidade eletrônica em isosuperfície 0,008 para o H ₃ CO. Vista em perfil (vetor c). Densidade positiva em verde, negativa em vermelho.	63
Figura 32: Diferença de densidade eletrônica em isosuperfície 0,008 para o H ₃ CO. Vista em perfil (vetor b). Densidade positiva em verde, negativa em vermelho.	63
Figura 33: Representação da adsorção do metanol (vista lateral). Zinco em cinza, oxigênio em vermelho, carbono em marrom e hidrogênio em rosa.	64
Figura 34: Representação da adsorção do metanol (vista lateral). Zinco em cinza, oxigênio em vermelho, carbono em marrom e hidrogênio em rosa.	64
Figura 35: Representação da adsorção do metanol (vista superior). Zinco em cinza, oxigênio em vermelho, carbono em marrom e hidrogênio em rosa.	64
Figura 36: ELF em isosuperfície 0,75 para o metanol.	66
Figura 37: Diferença de densidade eletrônica em isosuperfície 0,0008 para o metanol. Densidade positiva em verde, negativa em vermelho.	66
Figura 38: Representação da adsorção do CO ₂ em ponte Zn-Zn (visão lateral). Zinco em cinza, oxigênio em vermelho, carbono em marrom.	68
Figura 39: Representação da adsorção do CO ₂ em ponte Zn-Zn (visão lateral). Zinco em cinza, oxigênio em vermelho, carbono em marrom.	68
Figura 40: Representação da adsorção de CO ₂ em ponte Zn-Zn (visão superior). Zinco em cinza, oxigênio em vermelho, carbono em marrom.	68
Figura 41: ELF em isosuperfície 0,75 para CO ₂ em ponte (Zn-Zn).	69
Figura 42: Diferença de densidade eletrônica em isosuperfície 0,0008 para CO ₂ em ponte (Zn-Zn). Densidade positiva em verde, negativa em vermelho.	70
Figura 43: Representação da adsorção de CO ₂ linear (visão lateral). Zinco em cinza, oxigênio em vermelho, carbono em marrom.	70
Figura 44: Representação da adsorção de CO ₂ linear (visão lateral). Zinco em cinza, oxigênio em vermelho, carbono em marrom.	71
Figura 45: Representação da adsorção de CO ₂ linear (visão superior). Zinco em cinza, oxigênio em vermelho, carbono em marrom.	71
Figura 46: ELF em isosuperfície 0,75 para CO ₂ linear.	72

Figura 47: Diferença de densidade eletrônica em isosuperfície 0,008 para CO ₂ linear. Densidade positiva em verde, negativa em vermelho.	72
Figura 48: Representação do CO ₂ na conformação 4 centros (visão lateral). Zinco em cinza, oxigênio em vermelho, carbono em marrom.	73
Figura 49: Representação do CO ₂ na conformação 4 centros (visão superior). Zinco em cinza, oxigênio em vermelho, carbono em marrom.	73
Figura 50: ELF em isosuperfície 0,75 para CO ₂ - 4 centros.	74
Figura 51: ELF em isosuperfície 0,75 para CO ₂ - 4 centros.	75
Figura 52: Diferença de densidade eletrônica em isosuperfície 0,0008 para CO ₂ - 4 centros. Densidade positiva em verde, negativa em vermelho.	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Alguns catalisadores utilizados na produção de metanol, sua composição, temperatura e pressão de operação. Tabela adaptada da ref. [9].	3
Tabela 2: Dados para o funcional GGA=91 (PW91). Entre parênteses está o erro percentual em relação ao experimental.	32
Tabela 3: Dados para o funcional GGA=PE (PBE). Entre parênteses está o erro percentual em relação ao experimental.	33
Tabela 4: diferença entre os valores dos funcionais. $\Delta x = x_{PBE} - x_{PW91}$	33
Tabela 5: Variação de pontos k e da energia de corte. Erros percentuais entre parênteses.	34
Tabela 6: Sistema utilizando oxigênio com energia de corte de 400 eV.	35
Tabela 7: Convergência da energia de superfície com o número de camadas.	37
Tabela 8: Comparativo entre os resultados apresentados, adaptado da ref. [78]. Os termos entre parênteses representam a espessura do modelo utilizado. O traço simples representa dado não reportado.	39
Tabela 9: Comparação entre dados teóricos e experimentais. O "s" subscrito refere-se a átomos da superfície, conforme apresentado na Figura 9.	41
Tabela 10: Valores para a distância d_1 (Zn_s-C), d_2 (C-O) e θ (ângulo com a reta normal à superfície).	43
Tabela 11: Média dos parâmetros para cada concentração. d_1 é a distância entre o carbono e zinco da superfície e d_2 é a distância carbono ao oxigênio do monóxido.	44
Tabela 12: Energia de interação (E_b) e o valor dividido pela quantidade de monóxidos adsorvidos. Entre parênteses o valor em kJ/mol.	44
Tabela 13: Comparação entre os funcionais PW91 e PBE para a adsorção de monóxido de carbono com uma molécula adsorvida. Os parâmetros d_1 , d_2 , d_3 , representam as distâncias C-O, Zn-C e Zn_s-O_s . O ângulo teta é o ângulo com a normal. Os subscritos "s" indicam que o átomo pertence à superfície.	46
Tabela 14: Constantes espectroscópicas calculada para a ligação Zn-C.	47
Tabela 15: Energias e transições calculadas para a ligação Zn-C.	48
Tabela 16: Coeficientes para o ajuste da curva, R_e e D_e .	48

Tabela 17: Estabilização dos níveis para o DOS. Valores experimentais entre parênteses são apontados pelas refs. [90] e [91] por dados de UPS. Os valores da estabilização são obtidos pela subtração $CO_{livre} - CO_{adsorvido}$.	51
Tabela 18: Valor das distâncias em angstroms.	54
Tabela 19: Valor dos ângulos e diedros, em graus. O “s” subscripto indica que o átomo no diedro pertence à superfície.	55
Tabela 20: Valores para as energias calculadas para o sistema e suas partes isoladas (livre), assim como a energia de interação.	55
Tabela 21: Valor das distâncias em angstroms.	57
Tabela 22: Valor dos ângulos e diedros, em graus. O “s” subscripto indica que o átomo no diedro pertence à superfície.	58
Tabela 23: Valores para as energias calculadas para o sistema e suas partes isoladas (livre), assim como a energia de interação.	58
Tabela 24: Valor das distâncias em angstroms. O “s” subscripto indica que o átomo pertence a superfície.	61
Tabela 25: Valor dos ângulos e diedros, em graus. O “s” subscripto indica que o átomo no diedro pertence à superfície.	61
Tabela 26: Valores para as energias calculadas para o sistema e suas partes isoladas (livre), assim como a energia de interação.	62
Tabela 27: Valor das distâncias em angstroms.	65
Tabela 28: Valor dos ângulos e diedros, em graus. O “s” subscripto indica que o átomo no diedro pertence à superfície.	65
Tabela 29: Valores para as energias calculadas para o sistema e suas partes isoladas (livre), assim como a energia de interação.	65
Tabela 30: Energias de interação e das partes isoladas (livre) para as adsorções de CO_2 .	67
Tabela 31: Valor das distâncias em angstroms.	69
Tabela 32: Valor dos ângulos e diedros, em graus.	69
Tabela 33: Valor das distâncias em angstroms.	71
Tabela 34: Valor dos ângulos e diedros, em graus. Subscrito “s” indica superfície.	71
Tabela 35: Valor das distâncias em angstroms. Os valores obtidos pela ref. [104] são apresentados para comparação.	73
Tabela 36: Valor dos ângulos, em graus. Os valores da ref. [104] são apresentados para comparação. Valores não relatados são indicados por “-“.	74

Lista de Abreviações

Esta lista contém as abreviações utilizadas nessa dissertação. As abreviações são apresentadas em ordem alfabética para facilitar a sua localização. Do lado esquerdo são apresentadas as siglas, do lado direito o significado e, em caso da sigla em inglês, a tradução algumas vezes é apresentada no texto.

ABO	Aproximação Born-Oppenheimer
AES	Auger Electron Spectroscopy
CEP	Curva de Energia Potencial
DFT	Density Functional Theory (ou Teoria do Funcional de Densidade)
DOS	Density of States (ou Densidade de Estados)
DVR	Discrete Variable Representation (ou Representação da Variável Discreta)
ELF	Electron Localization Function
FFT	Fast Fourier Transform
GGA	Generalized Gradient Approximation
GTO	Gaussian Type Orbitals
HPLC	High-Performance Liquid Chromatography
LAPW	Linear Augmented Plane Wave
LCAO	Linear Combination of Atomic Orbitals
LDA	Local Density Approximation
LEED	Low Electron Energy Diffraction
NEB	Nudged Elastic Band
NIST	National Institute of Standards and Technology
PAW	Projector Augmented Wave
PES	Photoelectron Spectroscopy
QM/MM	Quantum Mechanics / Molecular Mechanics
STO	Slater type Orbitals
TOF	Turnover Frequency
UHV-STM	Ultra-High Vacuum – Scanning Tunneling Microscopy
UPS	Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy
VBR	Variational Basis Representation
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy

Capítulo 1

1. Introdução

Atualmente, grande parte do combustível utilizado é de origem fóssil. Devido a sua produção ser extremamente lenta, a sua utilização é vista como altamente nociva ao ambiente por utilizar fontes de matéria orgânica antes presas no solo e liberá-las na atmosfera após a combustão na forma de CO₂ e H₂O, em um ciclo cuja fixação no solo dos gases expelidos é muito lenta. Tal emissão de gás carbônico vinha sendo fonte de grande debate sobre ser ou não capaz de influenciar a composição atmosférica a ponto de levar ao aumento da temperatura global (agravamento e aceleração do efeito estufa). Após o *Assessment Report 5 (AR5)*¹, feito pelo *Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC)*, os responsáveis pelo relatório afirmaram que o aquecimento é inequívoco e sem precedentes, além de que o intervalo 1983-2012 é, muito provavelmente, o mais quente em 1400 anos. Também foi ressaltado no AR5 que tal aumento na temperatura global é primariamente de origem humana, sendo responsável não somente pelo aquecimento global como também pelos degelos de calotas polares e glaciares, além da acidificação do oceano. Nesse sentido, a busca por fontes de combustíveis renováveis e pouco ou não poluentes é muito importante.

As que mais se destacam como possíveis substituintes dos combustíveis fósseis são a energia atômica, hidrogênio e o metanol². Devido ao sistema atual de transporte de combustíveis fósseis (que em sua maior parte são na forma líquida), várias modificações teriam que ser feitas para a utilização em grande escala, o que dificulta na aplicação do hidrogênio. O caso da utilização do metanol apresenta muitas facilidades. A utilização de metanol é mais direta, não há a necessidade de ampla modificação no sistema já existente porque o combustível é líquido, o que facilita a sua implantação. Outro ponto que favorece a utilização do metanol é a capacidade de utilizá-lo para a produção de hidrocarbonetos e éteres, o que diversifica a sua aplicação, ou seja, o metanol é um insumo importante para a indústria.

Não se pode deixar de destacar outras possibilidades que estão sendo estudadas como alternativa para combustíveis fósseis, como o etanol e o biodiesel.

Todos esses possíveis candidatos dependem de uma via catalítica para a sua síntese e/ou aplicação. Na sua maioria, a catálise é feita por meio de superfícies de metais e óxidos. Neste caso, um clássico semiconductor que tem sido largamente utilizado é o óxido de zinco³ (ZnO), assim como MgO, Nb₂O₅, ZrO₂, entre outros.

1.1. Aplicações de Óxido de Zinco

A aplicação de óxido de zinco⁴ é muito ampla, sendo utilizado desde 2000 A.C. como aditivo para pomadas, que ainda hoje é praticado, e fonte de zinco para a produção de latão. Atualmente, além do emprego em produtos cosméticos e farmacêuticos, o óxido de zinco apresenta aplicações em pigmentos, em cimento e cerâmica, na produção de borracha, catalisadores para a produção de metanol, entre outros. Destas aplicações citadas, cerca de 50% da produção total de ZnO é utilizada na produção de borracha como um ativador de vulcanização, acelerando o processo. Na indústria de cerâmica e concreto, sua segunda maior aplicação, é utilizado em diversas formulações de cerâmicas, já em concretos, é utilizado para aumentar a resistência contra água⁵ e retardar o endurecimento do concreto ao mesmo tempo que aumenta sua resistência^{6,7}. Em cosméticos o ZnO é utilizado por ajudar a aderência do cosmético à pele e por absorver radiação ultravioleta região A (UVA, 320-400 nm) e ultravioleta região B (UVB, 290-320 nm). Em remédios, a sua utilização é principalmente devido a sua capacidade de inibir o crescimento de bactérias e fungos. Em catálise, o óxido de zinco é amplamente empregado, por exemplo, para a produção de metanol.

1.2. Produção de óxido de zinco e catalisadores para síntese de metanol

A revisão feita por Amir Moezzi⁴ e colaboradores apresenta de forma clara e sintética aplicações do óxido de zinco, além de expor alguns dos meios de síntese do ZnO, enumerados abaixo:

- 1) Métodos de produção industrial:
 - a. Síntese piro-metalúrgica:
 - i. Processo indireto (ou processo francês);
 - ii. Processo direto (ou processo americano);

- b. Síntese hidro-metalúrgica:
 - i. Sub-produto de outros processos;
 - ii. Produção por decomposição de hidrozincita;
- 2) Métodos de produção de pequena escala:
 - a. Precipitação de ZnO a partir de soluções aquosas;
 - b. Pirólise de nitrato de zinco;

Os meios mais utilizados na fabricação de catalisadores para metanol são por processos hidro-metalúrgicos (para escala industrial) e co-precipitação (para pequena escala – laboratório). Os dois processos geram catalisadores com maior área superficial (30-200 m²g⁻¹). É importante ressaltar que fatores como pH, temperatura e composição de co-precipitação e a etapa de ativação afetam a área superficial do catalisador. Outro processo para o preparo em pequena escala é a impregnação, mas encontrado com muito menos frequência.

Inicialmente, o metanol era produzido pelo processo desenvolvido pela *Baden Aniline and Soda Factory (BASF)*⁸. Em seu processo de catálise heterogênea, a BASF utilizava um catalisador de óxido de zinco suportado em óxido de cromo (ZnO/Cr₂O₃) que exigia alta temperatura (573-673 K) e alta pressão (250-300 bar). Desde então, vários catalisadores utilizando zinco foram desenvolvidos, passando a incorporar cobre na sua composição e, em alguns casos, outros metais. A Tabela 1 abaixo apresenta diversos catalisadores e suas composições utilizados na produção de metanol.

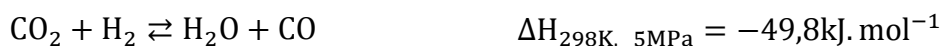
Tabela 1: Alguns catalisadores utilizados na produção de metanol, sua composição, temperatura e pressão de operação. Tabela adaptada da ref. [9].

<i>Fabricante</i>	<i>Componente</i>	<i>Composição (%)</i>	<i>Fabricante</i>	<i>Componente</i>	<i>Composição (%)</i>
<i>IFP</i>	Cu	25-80	<i>BASF</i>	Cu	65-75
	Zn	10-50		Zn	20-30
	Al	4-25		Al	5-10
<i>Süd Chemie</i>	Cu	65-75	<i>Du Pont</i>	Cu	50
	Zn	18-23		Zn	19
	Al	8-12		Al	31
<i>Shell</i>	Cu	71	<i>United Catalysts</i>	Cu	62
	Zn	24		Zn	21
	Terras raras	5		Al	17

ICI	Cu	61	Haldor Topsoe	Cu	37
	Zn	30		Zn	15
	Al	9		Cr	48

Posteriormente, a produção industrial de metanol passou a ser feita através catalisadores criados pela *Imperial Chemical Industries* (ICI), que utiliza um catalisador ternário composto de cobre, óxido de zinco e óxido de alumínio (Cu/ZnO/Al₂O₃) que opera a baixas temperatura e pressão.

As reações gerais envolvidas na síntese de metanol³ podem ser vistas abaixo:



Como o processo pode ocorrer tanto por CO quanto por CO₂, isso gerou muitos debates. No entanto, atualmente é quase um consenso que a síntese de metanol em catalisadores ternários ocorre preferencialmente pela hidrogenação de CO₂, embora em baixas temperaturas a hidrogenação de monóxido tenha a preferência. No caso da síntese de metanol sobre óxido de zinco, não há tal afirmação nem consenso.

1.3. Estudo da síntese de metanol em catalisadores contendo ZnO

O trabalho desenvolvido nesta dissertação tem como base a rota de síntese do metanol em ZnO. O ideal deste trabalho é colaborar no entendimento desta reação. Assim, abordaremos uma visão geral desta síntese.

O estudo de como ocorre a catálise heterogênea não é recente. O primeiro catalisador heterogêneo foi descoberto pela BASF por volta de 1923. Com o passar dos anos, vários estudos foram feitos para melhorar a síntese e as condições com que é realizada, o que levou à criação de novos catalisadores.

A produção de metanol a partir de gás de síntese vem sendo estudada tanto teoricamente quanto experimentalmente. Entretanto, as conclusões ainda não são amplamente aceitas pela comunidade científica para o mecanismo de reação, seu sítio ativo e seus intermediários.

É quase direto pensar que a síntese de metanol ocorre sobre átomos de zinco já que o primeiro catalisador utilizado foi feito com óxido de zinco e óxido de cromo. No entanto, alguns sugerem que em catalisadores ternários compostos de cobre e óxido de zinco, o sítio ativo seria o cobre e, nesse caso, há discussão se tal efeito está diretamente ligado com o tamanho das ilhas de cobre formadas na superfície (ver efeito da topologia abaixo), sendo ainda discutido se o sítio ativo seria Cu(I) ou Cu(0) (ver Formação de liga abaixo). Como não há consenso sobre como a reação ocorre, será feita uma breve exposição das correntes existentes e das reações propostas para os catalisadores contendo cobre e zinco, que é o catalisador mais utilizado atualmente. É bom ressaltar que devido à extensa bibliografia existente sobre a síntese de metanol em óxido de zinco, pode-se perceber que o sistema é bastante complexo, portanto este trabalho tenta contribuir com o entendimento das etapas de adsorção envolvidas na síntese.

Atualmente, três modos de explicação para a atividade catalítica superior de catalisadores contendo cobre e zinco são melhor aceitos:

1) Formação de liga (*alloying effect*):

Defendido por T. Fujitani, J. Nakamura e colaboradores¹⁰⁻¹⁶, acredita-se que o sítio catalítico seja uma liga formada por Cu-Zn ou Cu-O-Zn, já que se observa certa dependência da atividade catalítica com a temperatura de redução.

2) Efeito da morfologia (*morphology effect*):

Proposto por Yoshihara e Campbell¹⁷, Topsoe e Topsoe¹⁸, entre outros pesquisadores^{19,20}, o efeito da catálise deve-se à morfologia originada pelo cobre quando suportado por ZnO, que nesse modelo funcionaria somente como um separador das ilhas de cobre, ou seja, o efeito da dispersão do cobre sobre a superfície de ZnO seria o ponto que origina a reatividade. Eles também apontam a provável formação de ligas sobre condições redutivas drásticas (300 °C, 16h) e sugerem que sua alta reatividade poderia ser provocada também pela formação da liga.

3) Efeito de *Spillover*:

Reportado por Spencer²¹ e Burch *et al.*²², o óxido de zinco seria responsável por uma reserva de hidrogênio para que a síntese

ocorresse sobre a superfície de cobre. Segundo a referência²³, observa-se um aumento da atividade catalítica pela simples mistura física dos catalisadores, onde a atividade observada da mistura é cerca de 6 vezes superior à atividade do cobre suportado por sílica (Cu/SiO₂).

É importante observar que nenhum dos efeitos citados acima são mutuamente excludentes, e que, de maneira geral, não se observa discordância entre os autores em relação à dependência da atividade com a condição de redução. Outras propostas podem ser encontradas, como é o caso da explicação por junção de Schottky proposta por J. C. Frost²⁴.

1.4. Mecanismo da síntese de metanol

Em uma série de artigos de 1994-2003 sobre a produção de metanol envolvendo óxidos de zinco e cobre, J. Nakamura, T. Fujitani, Y. Choi e colaboradores^{15,25-29}, entre outros pesquisadores, apresentaram um ponto de vista experimental para a elucidação da catálise. Nesta seção serão apresentadas de forma resumida algumas das contribuições e conclusões desta série de artigos e de outros mais recentes que buscam analisar a síntese de metanol por catalisadores contendo óxido de zinco e cobre. Os artigos resumidos nessa seção serão apresentados por ordem cronológica.

Em um artigo de 1995 Nakamura *et al.*²⁵ sugerem que a hidrogenação de CO₂ está ligada não somente à concentração de cobre na superfície, mas também à concentração de zinco superficial. Em seu trabalho, fizeram a deposição de zinco sobre cobre e mostraram a dependência da frequência de conversão, TOF (*Turnover Frequency*, do inglês – a TOF é a quantidade de moléculas que um sítio catalítico, ou uma certa quantidade em gramas do catalisador, converte por unidade de tempo³⁰), com a quantidade de zinco presente na superfície, em que um máximo da TOF é observado em uma concentração específica de zinco, aproximadamente 0,17 de cobertura. Uma correlação linear entre a concentração de zinco e oxigênio na superfície sugere, segundo os autores, a formação de ZnO na superfície do cobre. Eles apontam, ainda, que há uma mudança para energias menores no espectro de XPS que pode indicar a presença de Cu⁺, e sugerem que a função do Cu⁰ é a dissociação de H₂.

Nakamura e colaboradores²⁶ propõe, em outro artigo, que a função do ZnO pode ser a formação de sítios Cu⁺-O-Zn, onde o ZnO estabiliza os íons de Cu⁺ na hidrogenação de CO₂. Em sua conclusão, os autores descrevem que há uma cobertura ótima para diversos suportes diferentes (Ga₂O₃, ZnO, Cr₂O₃, ZrO₂, Al₂O₃ e SiO₂), apontando que o balanço entre Cu⁺/Cu⁰ é importante para a atividade. Além disso, também sugerem a formação de uma liga entre o cobre e o zinco. Outro ponto importante que é ressaltado é o aumento da TOF até uma certa cobertura de zinco sobre a superfície de cobre (111). Segundo os autores, tal efeito contradiz o modelo no qual Cu⁰ age como único sítio para a produção de metanol já que o aumento da área superficial de zinco aumenta a TOF, vindo posteriormente a prejudicá-la em concentrações superiores a 0,19 de cobertura da superfície.

Fujitani e Nakamura¹⁵ analisaram precursores catalíticos (malaquita, auricalcita e hidrozincita) e suas misturas para a produção de metanol por CO₂ e H₂, Fujitani e colaboradores concluíram que:

- 1) Para catalisadores preparados por coprecipitação, o ZnO é importante tanto na dispersão de cobre quanto na atividade para a síntese de metanol.
- 2) A formação de liga entre o cobre e o zinco em nano partículas de cobre, mostrada pelo aumento da constante de rede, produz um aumento na atividade.
- 3) Os catalisadores preparados por coprecipitação mudam de malaquita para auricalcita e, posteriormente, para hidrozincita com o aumento da concentração de zinco. A auricalcita apresenta vantagem por possuir uma melhor dispersão e atividade para a síntese de metanol.

Choi e colaboradores²⁷ apresentaram estudos comparando a temperatura de redução e a composição do catalisador (Cu/SiO₂, mistura física entre Cu/SiO₂ e ZnO/SiO₂, e zinco disperso em Cu/SiO₂) para a hidrogenação de CO₂. Em seus estudos, eles concluem que a mistura física apresenta um aumento na atividade para a síntese de metanol (TOF de 16,1 para a mistura física contra 7,77 para Cu/SiO₂ em 623K – o aumento da temperatura durante a redução para 723 K aumenta a TOF da mistura física em 9,6 unidades enquanto a TOF de Cu/SiO₂

diminui em 0,1). Eles então concluem que a temperatura de redução leva à formação dos sítios ativos Cu-Zn.

Em outro artigo²⁸ Choi e colaboradores propõem que dois sítios são encontrados nos catalisadores: o sítio Cu-Zn, responsável pela hidrogenação do CO₂, e o sítio Cu-O-Zn, responsável pela hidrogenação do CO. Eles afirmam que a liga Cu-Zn, encontrada nas partículas de cobre, é importante para a criação dos sítios Cu-O-Zn na superfície de cobre. Esse estudo foi realizado com diferentes temperaturas de redução e tratamentos de redução-oxidação para avaliar a atividade do catalisador, além da alteração da mistura dos gases utilizados na alimentação (CO₂/H₂ e CO/H₂).

Em 2002, Sano e colaboradores²⁹ fizeram a análise por XPS e UHV-STM da oxidação de Zn/Cu(111) buscando esclarecer o estado de oxidação do zinco no catalisador. Eles chegaram à conclusão de que a oxidação da liga Cu-Zn leva a formação de ilhas hexagonais de zinco. Também concluíram que as espécies precursoras à formação das ilhas de ZnO estão em arranjos alternados de Cu₂O e Cu-Zn na superfície de Cu(111), além de que a formação de ilhas de zinco é consistente com resultados de catalisadores em pó.

Em 2012, Marta Santiago e colaboradores³¹ realizaram um estudo avaliando a adição de metanoato de metila (formiato de metila – HCOOCH₃ – abreviado como MeF) e dimetil éter (metóximetano – H₃COCH₃) adicionados a misturas de gases, CO + H₂ e CO + CO₂ + H₂, sobre catalisadores binários (Cu/ZnO, Cu/Al₂O₃, ZnO/Al₂O₃) e ternários (Cu/ZnO/Al₂O₃). Esses autores concluíram que, embora o dimetil éter não seja ativo quando adicionado às misturas, o MeF promove um aumento na produção de metanol. Esse aumento foi atribuído principalmente à atividade catalítica do zinco porque, segundo eles, o MeF é quebrado para duas moléculas de metanol sobre o zinco, enquanto no cobre é transformado em uma metanol e ácido fórmico. Assim, o ZnO não atua somente como um promotor estrutural, mas também como um catalisador.

Em um estudo teórico publicado em 2012 sobre a hidrogenação de gás de síntese para produção de metanol sobre a superfície (0001) do óxido de zinco, terminada em Zn, utilizando DFT com funcional PBE e pseudo-potenciais, Zhao e colaboradores³² propuseram que a hidrogenação de CO ocorre pela adição de três hidrogênios consecutivos ao carbono do monóxido (formando um intermediário metóxi) que depois é transformado em metanol. Segundo os

autores, a rota alternativa passando por H_2COH como intermediário é cineticamente inibida. Além disso, afirmam que a formação de metanol na superfície (0001), que é terminada em Zn, pela hidrogenação de CO_2 é improvável, tendo este que ser convertido para CO para que tal hidrogenação possa ocorrer.

Em 2013, Martin e Ramirez³³ estudaram a síntese de metanol por CO_2 . Utilizando XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*), AES (*Auger Electron Spectroscopy*), HPLC (*High-Performance Liquid Chromatography*), entre outras técnicas, mostraram que a área de cobre superficial não está ligada ao efeito de promoção já que não há relação entre a área de cobre e a hidrogenação de CO. Tal efeito, segundo os autores, parece estar ligado à diminuição da dispersão do cobre e o aumento da quantidade de cobre em seu estado monovalente, sendo que os dois fatores são desvantajosos para a hidrogenação de CO_2 .

Thongthai *et al.*³⁴ sintetizaram catalisadores compostos de Cu/ZnO por co-precipitação com a utilização de quitosana. Três concentrações diferentes de quitosana foram utilizadas e foi observado que a utilização de quitosana diminuiu os grãos formados, produzindo uma maior área de cobre, aumentando a produção de metanol por hidrogenação de CO_2 .

Y. Yang e colaboradores³⁵ estudaram a síntese de metanol sobre cobre, onde foi feito um estudo por isótopos para determinar a fonte do carbono na hidrogenação do metanol. Chegaram à conclusão de que, com a diminuição da temperatura, a fonte de carbono passa de CO_2 para CO e que a água e a reação de mudança do vapor de água (*water gas shift reaction*) é muito importantes na síntese de metanol sobre cobre. Na Figura 1 são mostradas as principais etapas na formação do metanol.

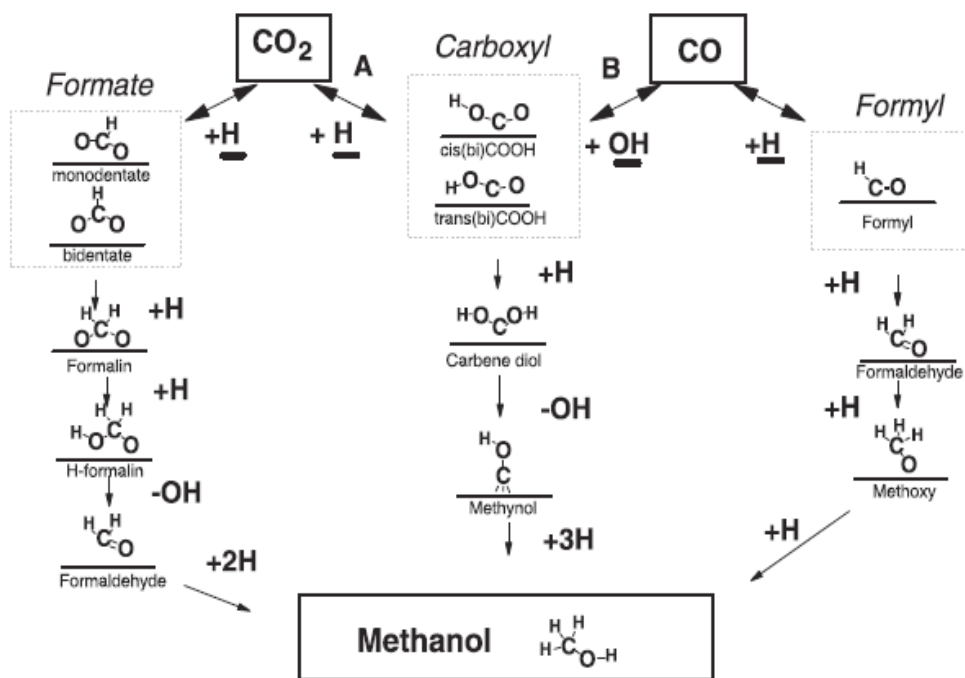


Figura 1: Supostas rotas para a síntese de metanol sobre catalisadores contendo ZnO. Retirada da ref. [35]. A rota tratada neste trabalho é da direita, que passa por Formila, Formaldeído e Metóxi.

1.5. Objetivo

Este trabalho tem como objetivo analisar como possíveis intermediários na síntese de metanol sobre ZnO por hidrogenação direta de CO, monóxido de carbono, dióxido de carbono e metanol interagem com a superfície (10 $\bar{1}$ 0) do óxido de zinco, uma superfície pouco explorada em estudos que envolvem somente ZnO.

1.6. Organização

Esta dissertação está organizada em quatro capítulos. Uma introdução com o objetivo de mostrar brevemente ao leitor os estudos relacionados à síntese de metanol em catalisadores a base de ZnO. O segundo capítulo apresenta, de maneira concisa, a metodologia aplicada ao estudo de sólidos. O terceiro capítulo descreve a teoria utilizada nos cálculos, sendo uma fundamentação teórica simples visando destacar os principais aspectos diretamente relacionados com a dissertação, sem a pretensão de detalhamento, que é deixado para diversos livros textos sobre o assunto. O quarto e último capítulo apresenta os resultados e discussões sobre os dados obtidos.

Posteriormente, a seção “Conclusões e Perspectivas” trata sobre as principais conclusões deste trabalho, assim como ressalta pontos que podem vir a ser de importância para estudo posterior. Por fim, há uma seção contendo as referências bibliográficas.

Capítulo 2

2. Metodologias aplicadas a sólidos

Alguns sistemas de interesse químico e tecnológico incluem interações de gases e átomos em superfície de sólidos, como em sensores, catálise heterogênea, entre outros. Neste caso, é importante observar a contribuição da química teórica e modelagem molecular. Assim, a simulação molecular tem se mostrado, nas últimas décadas, uma importante ferramenta para a descrição das interações inter e macromoleculares e para sistemas menores, como vem sendo mostrado por sua grande utilização em modelagem de fármacos pela indústria farmacêutica, assim como na descrição de interações em fase heterogênea e homogênea. A abordagem para tratar sólidos é bastante diversa da relacionada a macromoléculas, sendo ditada, principalmente, pela capacidade computacional disponível para abordagem do problema. O principal fator para descrever o sólido não é somente o método teórico utilizado, mas também como representar no espaço este material e suas fronteiras, assim como peculiaridades presentes no sistema como os defeitos.

Pode-se apontar, basicamente, duas metodologias para o estudo de sólidos, a metodologia por aglomerado (*cluster* – não-periódicas) e a periódica. As modelagens não-periódicas mais utilizadas são três: *cluster* puro (*bare cluster model*), *cluster* com ligações saturadas (*saturated-cluster model*), cargas pontuais ou pontos de carga (*embedded cluster model* – *Point Charge Array*)^{36,37} e mecânica quântica/mecânica molecular (QM/MM)^{38,39}.

As abordagens periódicas utilizam da função de Bloch, tratando a fronteira do sistema de maneira diferente. Vários níveis de cálculo podem ser encontrados na literatura utilizando essas metodologias, i.e. Hartree-Fock, Teoria do Funcional da Densidade (DFT)⁴⁰, e mais recentemente Møller-Plesset 2 (MP2)⁴¹. É importante ressaltar que cada uma das metodologias possui suas limitações, muitas delas conhecidas e que podem ser utilizadas como tendências, indicando a melhor abordagem a ser usada.

2.1. Metodologia por aglomerado (*cluster*)

A metodologia por aglomerado, cujo primeiro estudo aplicando tal modelo a sólidos foi feito por Perkins⁴², tenta tratar o problema de tratamento teórico de

sólido como se fosse uma molécula. Nesse sentido, escolhe-se um aglomerado que dentro de certos parâmetros represente o material que se deseja estudar. Segundo Xin Lü *et al.*⁴³, a modelagem de um sistema por cluster pode ocorrer utilizando os seguintes princípios:

1) Princípio da neutralidade:

Escolher um aglomerado que possua cargas adequadas, ou seja, deve representar que o sólido infinito é neutro.

2) Princípio da estequiometria⁴⁴:

O aglomerado selecionado deve ter a mesma proporção dos elementos que é observada no sólido.

3) Princípio da coordenação:

O aglomerado deve possuir um número de coordenação similar ao observado para a superfície que se está simulando.

Como é impossível seguir o três princípios simultaneamente, Xin Lü e colaboradores sugerem que seja seguido o princípio da estequiometria, já que este automaticamente satisfaz o princípio da neutralidade.

Na metodologia por aglomerado surgem algumas limitações derivadas principalmente da ruptura de ligações (denominadas *dangling bonds*). Em geral, podemos citar os seguintes problemas relacionados a metodologia por aglomerado:

- 1) O aglomerado possui um número limitado de átomos. Em sólidos, algumas propriedades só são observadas quando há uma quantidade muito grande de átomos, formando bandas. Tal análise não pode ser feita dependendo do tamanho do cluster.
- 2) Um cluster, por si só, é um corte do sólido. Tal corte é feito arbitrariamente e sempre produz ligações soltas (*dangling bonds*). Essas *dangling bonds* são pontos que deveriam ser contínuos, mas que devido ao corte, são separados. Essa separação da ligação produz alterações significativas em alguns sólidos devido à alteração da densidade eletrônica na borda.

2.1.1. Correções para o aglomerado

Independentemente de qual princípio seja seguido, o problema das ligações soltas (*dangling bonds*)³⁶ surge no aglomerado e, para satisfazer os

princípios citados acima, os três tipos de correções apresentados a seguir são utilizados.

Após a seleção do aglomerado, o tratamento das bordas é necessário, principalmente se o sólido se tratar de um sólido covalente. Tais sistemas covalentes, quando não corrigidos, apresentam cargas variadas sobre a mesma espécie atômica, quando se compara átomos em posições diferentes do aglomerado⁴⁵, já que houve quebra de uma ligação covalente. Para sólidos iônico, esse tratamento da fronteira não é tão necessário⁴⁴.

É importante ressaltar que as correções para a metodologia de cluster apresentadas a seguir não são excludentes, ou seja, não é necessário escolher somente uma das correções citadas, pode-se fazer combinações entre elas de modo a se obter uma representação mais correta. Além disso, outras correções podem ser encontradas na literatura. As citadas nessa seção são as mais comuns.

2.1.1.1. Saturação das *dangling bonds*

A saturação das *dangling bonds* com hidrogênio é uma correção para a alteração da densidade eletrônica na borda do cluster. A saturação por hidrogênio se baseia no fato de que a sua eletronegatividade não diferir muito das eletronegatividades dos sólidos metálicos. No caso de óxidos, estes podem ser divididos em iônicos e covalentes. Como já foi descrito, somente para óxidos covalentes a correção é obrigatória, já que a quebra da ligação irá produzir uma densidade eletrônica completamente diferente da que deveria ser.

2.1.1.2. Correção por cargas pontuais

Uma outra abordagem para o mesmo problema é a de cargas pontuais⁴⁶⁻⁴⁹. As cargas pontuais são utilizadas para tentar reproduzir a periodicidade do sólido ao mesmo tempo que corrigem as *dangling bonds* por uma interação entre a vizinhança (cargas pontuais) e as bordas que apresentam densidade eletrônica alterada. Existem diversos métodos de se distribuir tais cargas e como computá-las, mas o mais comum é o NPC (*nominal point charge*), onde as cargas pontuais possuem as cargas nominais dos átomos que estão substituindo. Como exemplo de outros sistemas, Xin Xu⁴⁴ e colaboradores utilizaram uma função esférica para distribuir a carga do átomo no espaço. Essa abordagem produziu um

resultado superior aos outros tipos de pontos de carga aos quais foram comparados. É importante reparar que tal abordagem não é única, sendo possível utilizar outras funções para descrever a distribuição do ponto de carga no espaço.

2.1.1.3. Mecânica Quântica/ Mecânica Molecular (QM/MM)

Essa abordagem^{38,39} utiliza uma parte do sistema com mecânica quântica e uma parte com mecânica molecular. Nesse caso, a vizinhança tratada com mecânica molecular busca diminuir os efeitos de polarização e falta de periodicidade do cluster.

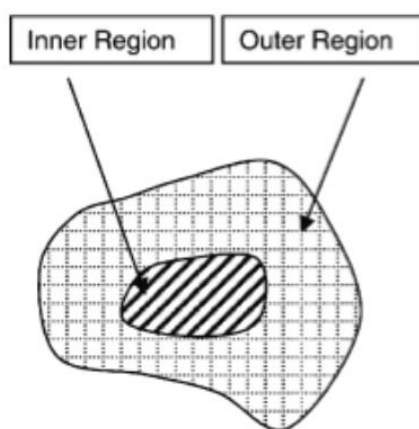


Figura 2: Exemplo da abordagem QM/MM. A parte interna ("inner region") é tratada com mecânica quântica enquanto a parte externa ("outer region") é tratada com mecânica molecular. Retirada da ref. [39].

Mesmo apresentando alguns problemas que podem ser minimizados de maneira eficaz com correções, o aglomerado ainda é uma boa metodologia de modelagem principalmente quando se trata de defeitos e superfícies com desníveis (*steps*). Isso porque a replicação indiscriminada de tal imperfeição não é observada em quantidades elevadas, o que poderia ocasionar um erro pela metodologia periódica, como será visto adiante.

2.2. Metodologia periódica

A metodologia periódica, que é utilizada neste trabalho, aborda o sólido com base na repetição de sua estrutura cristalina. Com base nessa repetição, não se utiliza uma função de onda para representação separada dos átomos como se faria por combinação linear dos orbitais atômicos (LCAO). O teorema de Bloch diz, de maneira simples, que a função que descreve a célula unitária pode descrever o comportamento para o cristal, bastando a sua translação, não

precisando ser recalculada novamente para a célula unitária vizinha. Com essa abordagem, a metodologia periódica cria um sistema infinito nas direções desejadas. Nessa metodologia, dois termos, *slab* e supercélula, são recorrentes. Suas definições são apresentadas abaixo:

1) *Slab*:

É um corte que já descreve a profundidade do seu sistema em uma única célula. Pode ser entendido como uma célula unitária da supercélula. Somente esta célula unitária é calculada computacionalmente.

2) Supercélula:

Como o próprio nome já diz, é um múltiplo da célula, gerada pela replicação da estrutura cristalina do cristal. Para sua criação, a célula unitária é multiplicada nas direções \vec{x} , \vec{y} e \vec{z} . Assim, a estrutura do produto final não é somente uma célula, mas sim um aglomerado de células unitárias com a devida simetria do sistema.

A modelagem de uma superfície envolve a criação de um vácuo na direção que se deseja representá-la. Este vácuo (um espaço adicionado por aumento dos vetores da supercélula ou *slab*, ou ainda pela remoção de camadas) é repetido de maneira periódica, impedindo que o sistema seja representado como um maciço (do inglês *bulk*) e represente a superfície. Supondo que a superfície do sólido seja descrita nas direções \vec{x} e \vec{y} , a única direção finita seria em \vec{z} (onde é adicionado o vácuo).

Segundo C. Minot e A. Markovits⁵⁰, a abordagem periódica possui duas principais vantagens:

- 1) Cada átomo possui o número de coordenação correto, não produzindo o problema de ligações soltas observados na abordagem por cluster.
- 2) A possibilidade de levar em consideração a interação entre adsorbatos, que pode ser entendido como o efeito de cobertura, associado à concentração.

A metodologia periódica faz a replicação com base na célula unitária do sólido. Assim, alguns sistemas que apresentam reatividade devido a defeitos e superfícies com *steps* não são devidamente modelados, ou precisam de uma supercélula grande. Caso um modelo periódico seja utilizado para modelar um

defeito, tal defeito será considerado de maneira estequiométrica, criando um sistema irreal⁵⁰. O mesmo vale para superfícies com *steps*, que teriam uma quantidade de *steps* superior à observada experimentalmente.

Capítulo 3

3. Métodos

A seguir serão abordadas de uma forma resumida as principais aproximações utilizadas neste trabalho, deixando o detalhamento para os diversos livros textos⁵¹⁻⁵⁵.

3.1. Aproximação Born-Oppenheimer (ABO)

A aproximação Born-Oppenheimer⁵⁶ (ABO) é primordial nos trabalhos desenvolvidos nessa dissertação. Desta forma, iremos a seguir descrever esta aproximação.

A ABO, utilizada para a resolução da equação de Schrödinger, é um meio para separar o operador Hamiltoniano, \hat{H} :

$$\hat{H}\psi(q_i, q_\alpha) = E\psi(q_i, q_\alpha) \quad (3.1.1)$$

em outros dois operadores. Na equação acima, q_i e q_α simbolizam que a função de onda depende da configuração dos i elétrons e a configuração dos α núcleos.

O operador \hat{H} tem a seguinte forma:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \underbrace{-\frac{\hbar}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2}_{\text{energia cinética dos núcleos}} - \underbrace{\frac{\hbar}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2}_{\text{energia cinética dos elétrons}} + \underbrace{\sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e'^2}{r_{\alpha\beta}}}_{\text{energia potencial da repulsão núcleo-núcleo}} \\ & - \underbrace{\sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e'^2}{r_{i\alpha}}}_{\text{energia potencial de atração elétron-núcleo}} + \underbrace{\sum_j \sum_{i > j} \frac{e'^2}{r_{ij}}}_{\text{energia potencial de repulsão elétron-elétron}} \end{aligned} \quad (3.1.2)$$

onde i e j se referem aos elétrons e α e β aos núcleos. Os símbolos m_e e m_{α} são as massas dos elétrons e dos núcleos, respectivamente. Como a massa dos núcleos é muito maior que a massa dos elétrons e, portanto, os elétrons se movem muito mais rápido que os núcleos, é plausível aproximar o problema com núcleos estáticos enquanto os elétrons se movem ao seu redor. Assim, pode-se remover o termo que se refere à energia cinética dos núcleos (já que sua velocidade é zero), escrevendo um novo operador Hamiltoniano \hat{H}_{el} que é um Hamiltoniano puramente eletrônico, isto é, depende somente da função de onda para os elétrons em um potencial fixo. Assim, a equação de Schrödinger pode ser novamente escrita como:

$$(\hat{H}_{el} + V_{NN})\psi_{el} = U\psi_{el} \quad (3.1.3)$$

onde o \hat{H}_{el} e V_{NN} são:

$$\hat{H}_{el} = - \underbrace{\frac{\hbar}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2}_{\text{energia cinética dos elétrons}} - \underbrace{\sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e'^2}{r_{i\alpha}}}_{\text{energia potencial de atração elétron-núcleo}} + \underbrace{\sum_j \sum_{i>j} \frac{e'^2}{r_{ij}}}_{\text{energia potencial de repulsão elétron-elétron}} \quad (3.1.4)$$

$$V_{NN} = \underbrace{\sum_{\alpha} \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e'^2}{r_{\alpha\beta}}}_{\text{energia potencial da repulsão núcleo-núcleo}} \quad (3.1.5)$$

É importante ressaltar que como os núcleos não se movem, o termo V_{NN} é completamente conhecido já que a conformação dos núcleos é fixa e $r_{\alpha\beta}$ pode ser determinado. Deste modo, pode-se dizer que a função de onda eletrônica, ψ_{el} , e a energia eletrônica U , são dependentes parametricamente da configuração nuclear q_{α} . Matematicamente, isso pode ser expresso por:

$$\psi_{el} = \psi_{el}(q_i; q_{\alpha}) \quad (3.1.6)$$

e

$$U = U(q_{\alpha}) \quad (3.1.7)$$

Após a solução da equação eletrônica, pode-se obter a solução para a equação nuclear, que é expressa pela equação abaixo:

$$\hat{H}_N \psi_N = E \psi_N \quad (3.1.8)$$

onde:

$$\hat{H}_N = - \underbrace{\frac{\hbar}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2}_{\text{energia cinética dos núcleos}} + U(q_{\alpha}) \quad (3.1.9)$$

Em que $U(q_{\alpha})$ representa um potencial para o movimento nuclear obtido da solução da parte eletrônica e E representa a energia total do sistema (molécula, etc.). Esse método de separação da equação do operador Hamiltoniano em eletrônica e nuclear é a aproximação Born-Oppenheimer.

Algumas demonstrações da ABO não utilizam o potencial nuclear no Hamiltoniano eletrônico, \hat{H}_{el} . Isso se deve ao fato de que:

$$\begin{aligned} (\hat{H}_{el} + V_{NN})\psi_{el} &= \hat{H}_{el}\psi_{el} + V_{NN}\psi_{el} = E\psi_{el} + V_{NN}\psi_{el} \\ &= (E + V_{NN})\psi_{el} \end{aligned} \quad (3.1.10)$$

o que mostra que somente os autovalores da equação são alterados pelo valor do potencial, e não as funções de onda. Assim, sem prejuízo à forma dos orbitais, o termo dependente do potencial nuclear pode ser passado para o hamiltoniano nuclear.

Métodos que utilizam a ABO como ponto de partida, como Hartree-Fock e Funcional de Densidade, são métodos não relativísticos. A aproximação Born-Oppenheimer, em muitos casos, gera pequenos erros na descrição de elementos mais leves (como mostra a Figura 3), podendo produzir desvios consideráveis para elementos mais pesados. No caso do óxido de zinco, tal desvio não deve ser grande o suficiente para provocar um erro capaz de comprometer os resultados (comparado ao óxido de germânio – GeO).

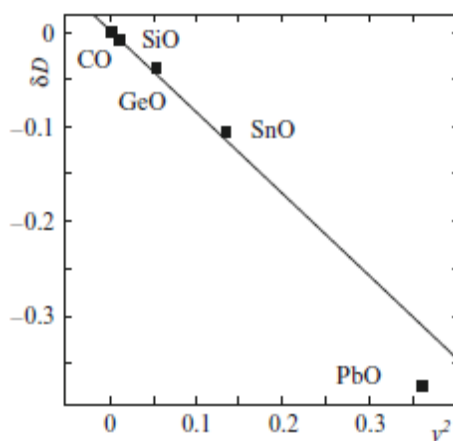


Figura 3: Moléculas de monóxidos do grupo 14. Correção relativística fracionária $\delta^{rel}P$ contra $\gamma^2 = (\alpha Z)^2$. A Figura mostra que a correção para óxidos mais pesados é obrigatória porque o desvio da reta (método não relativístico) é grande. Figura retirada da ref. [57].

Embora a teoria de Hartree-Fock⁵³⁻⁵⁵, seja bastante utilizada para calcular a energia de sistemas poliatômicos, ela não leva em consideração a energia de correlação. No caso do DFT, o movimento dos elétrons é dito correlacionado, isto é, o movimento de um elétron depende do movimento dos demais. Assim, a energia total do elétron no DFT depende de um termo a mais que na teoria de Hartree-Fock (i.e. energia de correlação).

3.2. Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

Teoria do Funcional da Densidade^{54,53} (DFT, do inglês) é um meio de se calcular a estrutura eletrônica de átomos e moléculas que se baseia na ideia de

que há uma relação entre a energia eletrônica total e a densidade eletrônica total. Essa teoria foi melhor aceita após Hohenberg e Kohn publicarem, em 1964⁵⁸, um artigo mostrando que a energia do estado fundamental pode ser obtida pela densidade eletrônica.

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho(\mathbf{r})] \quad (3.2.1)$$

onde $V_{ext}(\mathbf{r})$ é a interação entre os elétrons com um potencial externo (interação elétron-núcleo) e $F[\rho(\mathbf{r})]$ é um termo que descreve a soma da energia cinética dos elétrons e a interação elétron-elétron. Deve-se observar que há uma condição de contorno em relação à densidade eletrônica:

$$N = \int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (3.2.2)$$

onde N é o número de elétrons. Isso é esperado porque cada elétron deve contribuir com uma parte da densidade eletrônica e a soma dessa densidade em todo o volume deve resultar na quantidade de elétrons. A aproximação para $F[\rho(\mathbf{r})]$ foi proposta por Kohn e Sham⁴⁰. Eles sugeriram que $F[\rho(\mathbf{r})]$ poderia ser escrito como a soma de três termos:

$$F[\rho(\mathbf{r})] = E_{KE}[\rho(\mathbf{r})] + E_H[\rho(\mathbf{r})] + E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] \quad (3.2.3)$$

onde $E_{KE}[\rho(\mathbf{r})]$ é a energia cinética, $E_H[\rho(\mathbf{r})]$ (energia eletrostática de Hartree) é a energia de interação elétron-elétron e $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$ que representaria a contribuição de troca e correlação. É importante ressaltar que $E_{KE}[\rho(\mathbf{r})]$ é a energia cinética de elétrons não interagentes para um sistema com densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ igual ao sistema real:

$$E_{KE}[\rho(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^N \int \psi_i(\mathbf{r}) \left(-\frac{\nabla_i^2}{2} \right) \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.2.4)$$

A energia eletrostática de Hartree pode ser escrita como:

$$E_H[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (3.2.5)$$

A energia de troca e correlação, para a aproximação por densidade local (LDA, em inglês) é escrita como:

$$E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r}))d\mathbf{r} \quad (3.2.6)$$

onde ε_{XC} é a energia de troca e correlação por elétron. Como $E_{KE}[\rho(\mathbf{r})]$ contabiliza somente a energia de elétrons não interagentes, a interação dos elétrons também é computada no termo de troca e correlação. A equação descrevendo completamente a energia segundo essa teoria tem a seguinte forma:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \underbrace{\sum_{i=1}^N \int \psi_i(\mathbf{r}) \left(-\frac{\nabla_i^2}{2} \right) \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}_{\text{energia cinética dos elétrons}} + \underbrace{\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2}_{\text{interação elétron-elétron}} \quad (3.2.7)$$

$$+ \underbrace{E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]}_{\text{energia de troca e correlação}} - \underbrace{\sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}_{\text{interação elétron-núcleo}}$$

Segundo Kohn e Sham, a densidade eletrônica do sistema é dada por:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (3.2.8)$$

onde as funções de onda são orto-normais e descrevem somente um elétron cada. Utilizando a proposição de Schrödinger e a condição variacional adequada, pode-se escrever para a interação de um dos elétrons com M núcleos:

$$\left\{ -\frac{\nabla_1^2}{2} - \left(\sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_{1A}|} \right) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_2 + V_{XC}[\mathbf{r}_1] \right\} \psi_i(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}_1) \quad (3.2.9)$$

que representa um problema de autovalor e autofunção, onde o termo $V_{XC}[\mathbf{r}]$ é o funcional de troca e correlação, onde está contida a diferença entre a energia potencial exata e a energia calculada. A forma dos funcionais de troca e correlação não são conhecidas de maneira exata, mas existem diversas propostas de funcionais ótimos em uma certa série de átomos. Dentre tais funcionais, existe uma classe de funcionais chamada “funcionais híbridos”, que utilizam a energia exata de troca obtida pelo método Hartree-Fock juntamente com a energia de correlação obtida por DFT. A energia de troca e correlação, $E[\rho(\mathbf{r})]$, está relacionada com o funcional de troca e correlação, $V_{XC}[\mathbf{r}]$, por (utilizando LDA):

$$V_{XC}[\mathbf{r}] = \left(\frac{\partial E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \right) = \rho(\mathbf{r}) \frac{d\varepsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r}))}{d\rho(\mathbf{r})} + \varepsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r})) \quad (3.2.10)$$

As equações acima, como foi ressaltado, são utilizando LDA. Embora a aproximação por densidade local tenha sido uma boa aproximação, para utilizá-la, considera-se que a densidade local seja uniforme. Em sistemas reais, a densidade eletrônica não é uniforme (ou homogêneo), fazendo com que seja necessário uma nova correção. Atualmente emprega-se a *Generalized Gradient Approximation* (GGA), que procura corrigir o funcional de troca que não é bem retratado por LDA. Esta correção pode ser feita de diversas formas, como a apresentada no trabalho de Perdew e Yue⁵⁹:

$$E_X^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int \rho(\mathbf{r})^{\frac{4}{3}} F(s) d\mathbf{r} \quad (3.2.11)$$

onde:

$$F(s) = (1 + 1,296s^2 + 14s^4 + 0,2s^6)^{\frac{1}{15}} \quad (3.2.12)$$

$$s = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{2K_F\rho(\mathbf{r})} \quad (3.2.13)$$

$$K_F = [3\pi^2\rho(\mathbf{r})]^{\frac{1}{3}} \quad (3.2.14)$$

No caso acima, quando se trata de LDA, $F(s) = 1$. Outros funcionais, como B3LYP, BLYP, PBE, entre outros, tentam representar a correção de outras maneiras diferentes. Neste trabalho foi utilizado o funcional PW91, que é um funcional proposto por Perdew e colaboradores⁶⁰ e utiliza GGA. Em um de seus artigos⁶¹, Perdew e colaboradores mostraram que o funcional PBE e PW91 geram valores similares para energias para elementos leves, onde o erro absoluto médio obtido para PBE e PW91 são, respectivamente, 7,9 kcal/mol e 8,0 kcal/mol.

Computacionalmente, as equações podem ser transformadas em uma representação matricial, assumindo-se que a função de onda pode ser expandida por uma combinação linear de orbitais atômicos:

$$\psi_i = \sum_{v=1}^K c_{vi}\phi_v \quad (3.2.15)$$

Diversos tipos de funções de base são utilizadas, como *Slater type orbitals* (STO), *Gaussian type orbitals* (GTO), ondas planas, funções numéricas, etc. Pode-se, então, expressar o problema em uma forma matricial quando se substitui a função de base nas equações de Kohn-Sham, que tem a seguinte representação:

$$HC = SCE \quad (3.2.16)$$

Na equação (3.2.16), a matriz S é a matriz de *overlap* (ou sobreposição), que contabiliza a sobreposição entre respectivos orbitais de Khon-Sham. Ao se comparar o método de solução para DFT com o método de solução para Hartree-Fock (equações de Roothan-Hall para a teoria de Hartree-Fock), pode-se notar que é muito similar, em quase todos os aspectos, a solução computacional. No entanto, as equações para DFT podem ser simplificadas de dois modos diferentes:

- 1) A equação de quatro centros e dois elétrons pode ser simplificada utilizando uma segunda expansão por uma nova função de base para aproximar a densidade de carga⁵⁴.
- 2) A repulsão eletrônica (interação elétron-elétron) pode ser simplificada pela equação de Poisson⁵⁴.

Devido a essas simplificações, a quantidade de equações no método DFT em geral escala com n^3 enquanto no método Hartree-Fock escala com n^4 ou n^5 , onde n é o número de funções de base utilizadas para a modelagem do sistema.

3.3. Pseudo-potenciais e ondas planas

3.3.1. Pseudo-potenciais

Em estudos de estado sólido têm-se que levar em conta a repetição da célula unitária. Isso faz com que se tenha que calcular quanticamente uma quantidade muito grande de elétrons, o que torna o processo mais demorado e computacionalmente mais caro. As abordagens utilizadas para o estado sólido (aglomerado e periódica) tendem a diminuir esse problema, mas não há como se livrar dele permanentemente. Eventualmente, aglomerados escolhidos são compostos por muitas células unitárias, assim como *slabs* ou super-células para o modelo periódico. Nesse sentido, a abordagem de pseudo-potenciais tende a diminuir o tempo e custo computacional. Essa abordagem parte da hipótese de que os elétrons presentes nas camadas mais internas, abaixo da camada de valência, têm pouca influência nas propriedades químicas e físicas. Essa aproximação é denominada “frozen core”. Os elétrons que não fazem parte da camada de valência passam a ser computados como um potencial que é

chamado do centro (ou caroço – do inglês *core*), que engloba o potencial do núcleo e desses elétrons.

Os pseudo-potenciais (Figura 4) podem ser subdivididos em “normal”, que são os pseudo-potenciais também chamados de norma-conservada, e “*ultrasoft*”⁶². Os “normais” são feitos para imitar o potencial real, o que exige uma grande quantidade de ondas planas para sua representação devido à grande variação das funções de onda em distâncias próximas ao núcleo. Os pseudo-potenciais “*ultrasoft*” necessitam de menos ondas planas que os pseudo-potenciais de norma conservada devido a mudanças na sua etapa de criação. Isso reflete diretamente no tempo computacional já que mais ondas planas serão computadas para a representação do sistema.

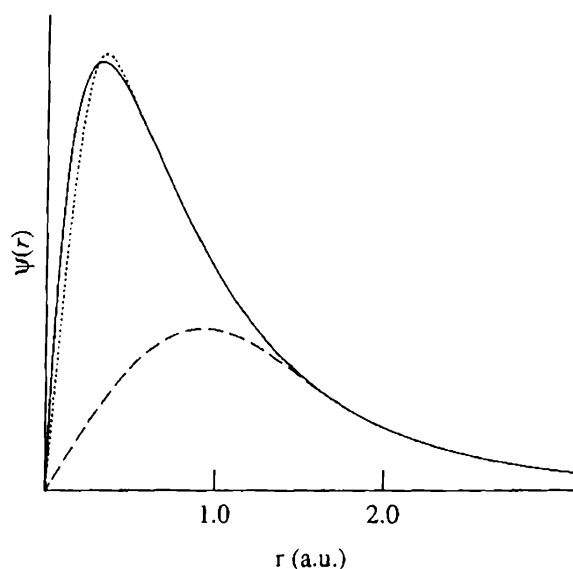


Figura 4: Representação da função de onda radial do oxigênio 2p (linha sólida), do pseudo-potencial de norma-conservada (linha pontilhada) e do pseudo-potencial "ultrasoft" (linha tracejada). Figura retirada da ref. [62].

Nesse trabalho foi utilizado o método *Projector Augmented Wave* (PAW) que funciona como uma espécie de intermediário entre os métodos lineares (*Linear Augmented Plane-Wave* - LAPW) e os pseudo-potenciais. Segundo Blöchl⁶³, os métodos lineares utilizam a função de onda completa e tratam todos os elementos de maneira similar. Já o caso de pseudo-potenciais, há o problema de elementos com elétrons em níveis *d* e *f* necessitarem de grandes energias de corte (o que foi melhorado com a criação de pseudo-potenciais do tipo *ultrasoft*). Blöchl ainda ressalta que o LAPW é um caso especial do PAW e que os pseudo-potenciais para o PAW são obtidos por um formalismo bem definido.

Métodos aumentados, de maneira similar a pseudo-potenciais do tipo “frozen core”, dividem a função de onda em duas partes: a próxima ao caroço e parte externa ao caroço. No formalismo descrito por Blöchl, um projetor é encontrado para relacionar a parte do caroço (pseudo-funções de onda) com funções de onda completas. Em teoria, isso permite obter a função de onda completa da pseudo-função. Em geral, PAW tende a apresentar um resultado mais confiável que pseudo-potenciais do tipo “frozen core” (i.e. pseudo-potenciais de norma conservada ou ultrasoft).

3.3.2. Ondas planas

As ondas planas aparecem naturalmente quando se aplica as condições periódicas (condições de *Born-von Karman*)

$$\begin{aligned}\psi(x + l, y, z) &= \psi(x, y, z) \\ \psi(x, y + l, z) &= \psi(x, y, z) \\ \psi(x, y, z + l) &= \psi(x, y, z)\end{aligned}\tag{3.3.2.1}$$

ao modelo de Sommerfeld (modelo do gás de elétrons), onde os elétrons são descritos como uma partícula livre:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial y^2} + \frac{\partial}{\partial z^2} \right) \psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z)\tag{3.3.2.2}$$

resultando na seguinte equação:

$$\psi(x, y, z) = \frac{1}{\sqrt{V}} \cdot \underbrace{e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}_{\substack{\text{ondas} \\ \text{planas}}}\tag{3.3.2.3}$$

em que $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ é a descrição por ondas planas, \mathbf{r} é um vetor que depende de x , y e z , V é o volume do cubo que contém o gás de elétrons e \mathbf{k} é o vetor de onda.

Assim, é coerente e natural a utilização de uma função periódica como ondas planas. Além disso, a matemática envolvida na transformação de espaço recíproco em espaço real é feita por transformada de Fourier (*Fast Fourier Transform* – FFT), que é apropriada para funções periódicas como as ondas planas. Portanto, pode-se concluir que a utilização de ondas planas e pseudo-potenciais é fundamentada na facilidade de implementação computacional e utilização de ferramentas já disponíveis. É importante salientar que mesmo que tal implementação seja facilitada, a parte complicada desse método está na criação e validação dos pseudo-potenciais. Existem várias rotinas para criação

de pseudo-potencias, mas a criação de um pseudo-potencial que venha a representar devidamente um potencial específico não é trivial.

3.4. Solução da equação de Schrödinger nuclear

Após a solução da equação de Schrödinger eletrônica (dependente do Hamiltoniano eletrônico, seção anterior), ser resolvida utilizando DFT, com funcional de troca e correlação PW91⁶⁴, é necessária a análise da equação de Schrödinger nuclear para que se possa tratar o movimento interno do sistema. Essa solução é obtida pela solução do hamiltoniano nuclear. Em um sistema de dois corpos, descreve-se o hamiltoniano por meio de coordenadas de centro de massa, que torna o tratamento matemático mais fácil.

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \frac{(\hat{\mathbf{P}}_1)^2}{2m_1} + \frac{(\hat{\mathbf{P}}_2)^2}{2m_2} + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (3.4.1)$$

Ao descrever o sistema por meio do centro de massa, pode-se dividir o hamiltoniano em duas partes, uma dependente somente do centro de massa e a outra dependente da distância entre os dois corpos (em unidades atômicas):

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\nabla_{CM}^2}{2m_t}}_{\text{dependente de } \mathbf{r}_{CM}} - \underbrace{\frac{(\nabla_{12})^2}{2\mu} + V(\mathbf{r}_{12})}_{\text{dependente de } \mathbf{r}_{12}} \quad (3.4.2)$$

Assim, o problema pode ser analisado como dois problemas de auto-valores e auto-vetores independentes, representado pelas equações (3.4.3) e (3.4.4).

$$\hat{H}_{CM}\psi(\mathbf{r}_{CM}) = E_{trans}\psi(\mathbf{r}_{CM}) \quad (3.4.3)$$

$$\hat{H}_{12}\psi(\mathbf{r}_{12}) = E_{int}\psi(\mathbf{r}_{12}) \quad (3.4.4)$$

A resolução da equação (3.4.3) leva às energias associadas ao movimento de translação e a solução da equação (3.4.4) leva às energias associadas ao movimento interno, isto é, vibração e rotação. Para aproveitar a simetria esférica do problema, a equação (3.4.4) é reescrita em coordenadas esféricas, o que permite separar a equação (3.4.4) em duas partes independentes, uma dependendo da distância entre os dois corpos e a outra dependente dos ângulos, como mostrado na equação (3.4.5).

$$\psi(\mathbf{r}_{12}) = \phi(\mathbf{r}_{12})Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (3.4.5)$$

Utilizando-se $\hat{L}^2 Y_l^m(\theta, \varphi) = j(j+1)Y_l^m(\theta, \varphi)$ e dividindo a equação (3.4.5) por $Y_l^m(\theta, \varphi)$, obtêm-se uma equação que deve então sofrer a substituição apresentada abaixo:

$$\phi(\mathbf{r}_{12}) = \frac{\tilde{\phi}(\mathbf{r}_{12})}{r_{12}}$$

Tal substituição permite a obtenção da seguinte equação:

$$-\frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2 \tilde{\phi}(\mathbf{r}_{12})}{\partial \mathbf{r}_{12}^2} + (\mathbf{r}_{12})\tilde{V}(\mathbf{r}_{12}) = E_{int} \tilde{\phi}(\mathbf{r}_{12}) \quad (3.4.6)$$

onde:

$$\tilde{V}(\mathbf{r}_{12}) = \left(\frac{l(l+1)}{2\mu r_{12}^2} \right) + V(\mathbf{r}_{12}) \quad (3.4.7)$$

A equação (3.5.6) pode ser resolvida por uma expansão de base da forma:

$$\tilde{\phi}(\mathbf{r}_{12}) \approx \sum_{j=1}^n c_j f_j(\mathbf{r}_{12}) \quad (3.4.8)$$

onde os coeficientes c deverão ser determinados e f são funções de base conhecidas, o que vai resultar em um problema matricial. O método de representação da variável discreta (DVR, em inglês), é utilizado para encontrar os elementos das matrizes.

3.5. Método de representação da variável discreta (DVR)

O método variacional^{51,55} é comumente utilizado para obter soluções em problemas quânticos, onde a determinação da matriz de autovalores e autofunções é feita através da diagonalização (e.g. determinante secular). A qualidade da aproximação obtida por este método é tão boa quanto maior for o número de funções de base, $\{\phi\}_N$, utilizados. Como o problema cresce com o número de funções de base e com a quantidade de corpos presentes no sistema, aumentando o somatório no operador Hamiltoniano utilizado, é útil uma abordagem simplificada que tenha uma acurácia similar. Nesse sentido, o método DVR estabelece uma relação entre uma representação de base variacional (VBR, em inglês) truncada em um número de funções de base N , também chamado de representação de base finita, e uma solução aproximada por um determinado conjunto de pontos $\{x_i\}_N$, que são solução do sistema. Deste modo, pode estabelecer uma transformação entre os dois espaços (VBR

e DVR) de tal maneira que pode-se obter os resultados para as matrizes de energia cinética e energia potencial. A sua utilização para sistemas quânticos foi proposta por Light e colaboradores em 1985⁶⁵, onde é demonstrado que uma transformação unitária relaciona os espaços variacional (VBR) e pontual (DVR), e que as integrais produzidas no método variacional podem ser aproximadas por quadraturas no espaço discreto, em que os pontos $\{x_i\}_N$ funcionam como funções de base.

Nesse trabalho foi utilizada a função de Rydberg generalizada⁵² juntamente com o método de Powell⁶⁶ para ajustar a curva para cada configuração de distância, que, posteriormente, é tratada pelo método DVR. A função de Rydberg generalizada tem a seguinte forma:

$$V(R) = -D_e \left[1 + \sum_{k=1}^{10} c_k (R - R_e)^k \right] e^{-c_1 (R - R_e)} \quad (3.5.1)$$

Onde c_k são os coeficientes a serem determinados, R_e é a distância de equilíbrio, D_e é a energia de equilíbrio. Com a determinação dos coeficientes da função, obtém-se uma função que representa sistema. As energias ro-vibracionais $\xi(\nu, J)$, onde os números quânticos vibracional e rotacional são denotados por ν e J , respectivamente. Dessas energias, as constantes espectroscópicas podem ser obtidas pelas equações abaixo⁶⁷:

$$\begin{aligned} \omega_e &= \frac{1}{24} [14(\xi_{1,0} - \xi_{0,0}) - 93(\xi_{2,0} - \xi_{0,0}) + 23(\xi_{3,0} - \xi_{1,0})] \\ \omega_e x_e &= \frac{1}{4} [13(\xi_{1,0} - \xi_{0,0}) - 11(\xi_{2,0} - \xi_{0,0}) + 3(\xi_{3,0} - \xi_{1,0})] \\ \omega_e y_e &= \frac{1}{6} [3(\xi_{1,0} - \xi_{0,0}) - 3(\xi_{2,0} - \xi_{0,0}) + (\xi_{3,0} - \xi_{1,0})] \\ \alpha_e &= \frac{1}{8} [-12(\xi_{1,1} - \xi_{0,1}) - 4(\xi_{2,1} - \xi_{0,1}) + 4\omega_e - 23\omega_e y_e] \\ \gamma_e &= \frac{1}{4} [-2(\xi_{1,1} - \xi_{0,1}) + (\xi_{2,1} - \xi_{0,1}) + 2\omega_e x_e - 9\omega_e y_e] \end{aligned} \quad (3.5.2)$$

3.6. Detalhes computacionais

A simulação dos sistemas foi realizada utilizando o software Vasp 4.6.36⁶⁸⁻⁷¹ com pseudo-potenciais construídos pelo método *Projector Augmented-Wave*^{63,72} (PAW) utilizando o funcional GGA-PW91^{60,73} e o funcional

GGA-PBE^{61,74}. A teoria utilizada foi o Funcional de Densidade (DFT). A energia de corte utilizada foi de 400 eV. Os pontos K foram 2x2x2 e a palavra-chave PREC, um dos fatores que afetam a precisão, foi definido como normal. A palavra-chave EDIFF, que determina a precisão para minimização eletrônica, foi utilizada como 10⁻⁵, 10 vezes mais preciso que o padrão (10⁻⁴). Os passos eletrônicos, NELMIN e NELM, cujo padrão era 2 e 40, foram alterados para, 12 e 100, respectivamente. Para as frequências foi necessário adicionar as palavras-chave NFREE=2, ISMEAR=2, POTIM=0.04, ALGO=V e IBRION=5.

A relaxação do cristal foi feita inicialmente com ISIF=3, que permite a relaxação iônica e a alteração do volume e da forma da célula unitária. Após essa otimização, todos os cálculos foram realizados com ISIF=2, que permite somente a relaxação iônica. Conforme justificado na próxima seção, foi utilizado uma supercélula com seis camadas, cuja superfície continha seis células unitárias, sendo composta por 72 átomos de zinco e 72 de oxigênio. O vácuo foi superior a 15 Å (aproximadamente 19 Å, resultante da remoção de seis camadas) na superfície (10 $\bar{1}$ 0), que foi posteriormente utilizada para os cálculos de adsorção. O cálculo da densidade de estados (DOS) e da função de localização eletrônica (ELF) foi feita utilizando a geometria de equilíbrio encontrada, realizando um *single-point* com as palavras-chave NSW=0, ISMEAR=-1. Para a visualização do sistema foram utilizados os programas Molden, Vaspview, Vesta, p4v e xmgrace.

Para análise de convergência da supercélula utilizada foi feito o cálculo da energia de superfície apolar, definida como:

$$E_{Sup.} = \frac{E_{Sist.} - nE_{Bulk}}{2A}$$

onde $E_{Sup.}$ é a energia da superfície, $E_{Sist.}$ é a energia do sistema em análise (no caso, a supercélula com vácuo), E_{Bulk} é a energia da célula unitária sem vácuo, n é a constante de proporcionalidade entre $E_{Sup.}$ e $E_{Sist.}$, e A é a área da superfície. Também é necessário definir a energia de interação, pois esta foi utilizada para avaliar a energia de interação adsorbato-superfície. A energia de interação, E_b , é definida como:

$$E_b = E_{m+s} - E_m - E_s$$

onde E_b é a energia de interação, E_{m+s} é a energia da interação superfície-adsorbato otimizada (no caso, ZnO-CO) E_m , é a energia da molécula calculada na geometria obtida na adsorção otimizada, removendo-se a superfície. E_s é a energia da superfície na geometria de adsorção otimizada, removendo-se a molécula adsorvida. Ou seja, os dois últimos termos, E_m e E_s , são obtidos por cálculo single-point na geometria obtida da otimização.

4. Resultados e Discussões

4.1. Procedimentos preliminares para modelagem

4.1.1. Análise da energia de corte

A célula unitária utilizada foi obtida do arquivo *crystallographic information file* (CIF) de Xu e Ching⁷⁵. Um estudo sobre a variação da energia de corte e do funcional foi inicialmente realizado para determinar se havia alguma mudança significativa entre os funcionais e qual variação ocorria sobre o sistema com a alteração da energia de corte. Para isto, foram otimizadas as células unitárias completamente.

Dentre os funcionais disponíveis, foram escolhidos dois, PBE^{61,74} (identificado como PE) e PW91^{60,73}. A análise utiliza o único pseudo-potencial disponível para o zinco e o pseudo-potencial do tipo “hard” para o oxigênio, devido a isso, foi feita a escolha do intervalo de análise da energia de corte (encut) de 500-900 eV, utilizando intervalos de 100 eV. Os resultados obtidos são apresentados nas Tabela 2 e 3.

Tabela 2: Dados para o funcional GGA=91 (PW91). Entre parênteses está o erro percentual em relação ao experimental.

<i>encut</i>	a (Å)	b (Å)	c (Å)
500	3,070 (5,509)	3,070 (5,509)	4,917 (5,569)
600	3,166 (2,555)	3,166 (2,555)	5,071 (2,612)
700	3,228 (0,646)	3,228 (0,646)	5,171 (0,491)
800	3,262 (0,400)	3,262 (0,400)	5,247 (0,768)
900	3,276 (0,831)	3,276 (0,831)	5,280 (1,402)
<i>Experimental</i> ⁷⁵	3,249	3,249	5,207

Tabela 3: Dados para o funcional GGA=PE (PBE). Entre parênteses está o erro percentual em relação ao experimental.

<i>encut</i>	a (Å)	b (Å)	c (Å)
500	3,075 (5,355)	3,075 (5,355)	4,924 (5,435)
600	3,169 (2,462)	3,169 (2,462)	5,076 (2,516)
700	3,232 (0,523)	3,232 (0,523)	5,179 (0,538)
800	3,266 (0,523)	3,266 (0,523)	5,253 (0,883)
900	3,280 (0,954)	3,280 (0,954)	5,285 (1,498)
<i>Experimental</i> ⁷⁵	3,249	3,249	5,207

Aparentemente, não há uma predisposição à seleção de um dos funcionais e, segundo Orita e colaboradores⁶⁴, o erro não ultrapassa 6% e os dois funcionais apresentam a mesma tendência. Pode-se observar na Tabela 4 que o funcional PBE produz distâncias maiores para uma dada energia quando comparado ao funcional PW91.

Tabela 4: diferença entre os valores dos funcionais. $\Delta x = x_{PBE} - x_{PW91}$.

<i>encut</i>	Δa (Å)	Δb (Å)	Δc (Å)
500	0,005	0,005	0,007
600	0,003	0,003	0,005
700	0,004	0,004	0,008
800	0,004	0,004	0,006
900	0,004	0,004	0,005

De acordo com Farias e colaboradores⁷⁶, o funcional PW91 apresenta resultados consistentes. Em função de não encontrar uma grande diferença entre os dois funcionais, bem como uma pequena melhora em energias de corte superior a 700 eV, o funcional PW91 foi escolhido. Assim, a partir deste texto somente este funcional será usado, com exceção da adsorção de uma molécula de CO, onde um novo teste da habilidade do funcional será descrito. Uma análise mais criteriosa das Tabelas 2 e 3 pode levar à conclusão de que independentemente do funcional a ser escolhido, a energia deve ser, se não 700

eV, próxima de 700 eV. Isso ocorre devido ao oxigênio utilizado ser do tipo “hard”, cuja energia de corte é 700 eV.

4.1.2. Análise dos pontos k

Uma segunda análise realizada foi a da dependência do tamanho do espaço de pontos k e da variação da energia de corte para o funcional PW91. Para avaliar essa alteração, foram feitas otimizações envolvendo diversos valores para os pontos k e valores de energia de corte, conforme são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5: Variação de pontos k e da energia de corte. Erros percentuais entre parênteses.

<i>Pontos K</i>	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>encut</i>
2	3,245 (0,123)	3,245 (0,123)	5,295 (1,690)	800 eV
4	3,261 (0,369)	3,261 (0,369)	5,248 (0,787)	
8	3,262 (0,400)	3,262 (0,400)	5,247 (0,768)	
2	3,260 (0,339)	3,260 (0,339)	5,331 (2,381)	1200 eV
4	3,278 (0,893)	3,278 (0,893)	5,286 (1,517)	
8	3,279 (0,923)	3,279 (0,923)	5,284 (1,479)	
2	3,260 (0,339)	3,260 (0,339)	5,335 (2,458)	1600 eV
4	3,279 (0,923)	3,279 (0,923)	5,286 (1,517)	
8	3,280 (0,954)	3,280 (0,954)	5,285 (1,498)	
<i>Experimental</i> ⁷⁵	3,249	3,249	5,207	-

A Tabela 5, em cada um dos seus três conjuntos de dados, mostra que o aumento de pontos k tende a convergir o valor do vetor da célula. Como o sistema utilizado para esse cálculo inicial foi somente uma célula unitária de wurtzita, o aumento de pontos k deveria ter um impacto grande sobre a modelagem já que o sistema real é pequeno. A tendência da energia de corte mostra que seu aumento para valores superiores ao do pseudo-potencial do oxigênio produz um erro na modelagem computacional já que, ao se comparar com o valor experimental retirado do CIF, a distância está aumentando com o aumento da energia de corte e, portanto, o erro associado. É claro que a energia de corte superior a 700 eV tornaria os cálculos inviáveis. Desta forma, buscamos um pseudo-potencial com valor menor de energia de corte para o oxigênio. O

pseudo-potencial encontrado foi o denominado normal (padrão), cuja energia de corte é de 400 eV. Os resultados encontram-se na Tabela 6. Como pode ser visto, o erro está abaixo dos valores até agora obtidos. Ao mesmo tempo que diminuía o tempo computacional por diminuição da energia de corte envolvida. Portanto, passamos a utilizar o pseudo-potencial normal.

Tabela 6: Sistema utilizando oxigênio com energia de corte de 400 eV.

<i>encut</i>	a (Å)	b (Å)	c (Å)
<i>Teórico</i>	3,250	3,250	5,228
<i>Experimental</i> ⁷⁵	3,249	3,249	5,207
<i>Erro</i>	0,001	0,001	0,021
<i>Erro(%)</i>	0,031	0,031	0,403

A Tabela 6 mostra que os resultados obtidos são bons, cujo maior erro está no vetor **c** da célula unitária, da ordem de 0,02 Å. Assim, esses dados foram utilizados para o sistema. A partir deste ponto, não foi mais realizada a alteração do volume e da forma da célula para as otimizações.

4.1.3. Análise da energia de superfície

Utilizando a célula unitária descrita na seção anterior, foram construídas algumas supercélulas, para avaliar qual seria adequada para ser utilizada no estudo de adsorção. As supercélulas criadas são compostas de seis células unitárias em cada camada. Elas foram inicialmente otimizadas e, posteriormente, foi adicionado um vácuo para ser simulada a superfície do óxido na orientação (10 $\bar{1}$ 0). Como parâmetro de escolha da supercélula, foi escolhida a energia de superfície. A Tabela 7 apresenta energia de superfície para cada supercélula, variando o número de camadas. Na superfície utilizada, os eixos **b** e **c** da supercélula são 9,7872 Å e 10,4942 Å, respectivamente, o que resulta em uma área superficial de, aproximadamente, 102,709 Å². As Figuras 5 e 6 mostram representações da supercélula com vácuo.

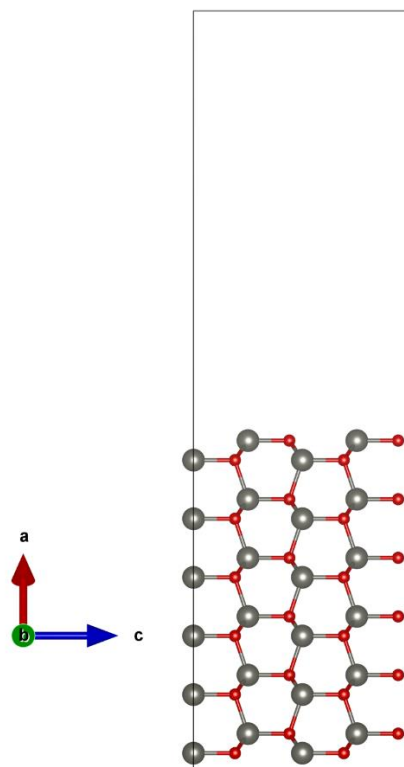


Figura 5: Representação da supercélula no eixo "b" (visão lateral) somente com vácuo. Zinco e oxigênio estão representados nas cores cinza e vermelho, respectivamente.

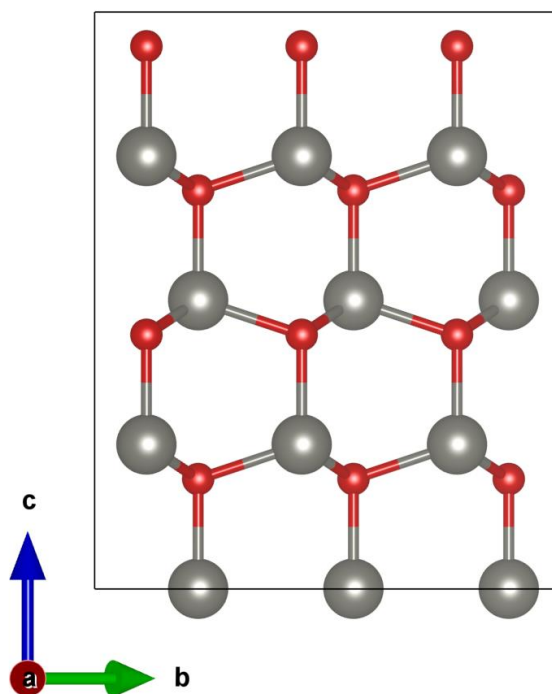


Figura 6: Representação da supercélula no eixo "a" (superfície onde ocorre a adsorção). Zinco e oxigênio são representados na cor cinza e vermelho, respectivamente.

Tabela 7: Convergência da energia de superfície com o número de camadas.

Número de camadas	Energia de superfície (eV/Å ²)	Energia de superfície (J/m ²)
2	0,07507	1,202
4	0,05858	0,938
6	0,05817	0,932
8	0,05824	0,933
10	0,05785	0,926

Todas as superfícies foram calculadas com o mesmo vácuo, simplesmente aumentando a quantidade de camadas. Pode-se observar que a energia para o sistema com oito camadas apresenta uma certa flutuação pois possui uma energia de superfície superior à energia do sistema com seis camadas. Não foi identificado nenhum erro nos arquivos de entrada de cálculo, sendo portanto desconsiderado esse ponto. É importante ressaltar que essa flutuação ocorre, como pode ser visto no artigo de Hu e colaboradores⁷⁷. O sistema de dez camadas feito por eles apresenta, qualitativamente, esse comportamento.

Como a energia para sistemas com quatro ou mais camadas são bastante similares, em teoria qualquer um deles pode ser um bom sistema para realização do estudo de adsorção, já que houve a convergência da energia de superfície. O sistema selecionado para estudos foi o de seis camadas. A Figura 7 mostra o resultado da convergência da energia da superfície.

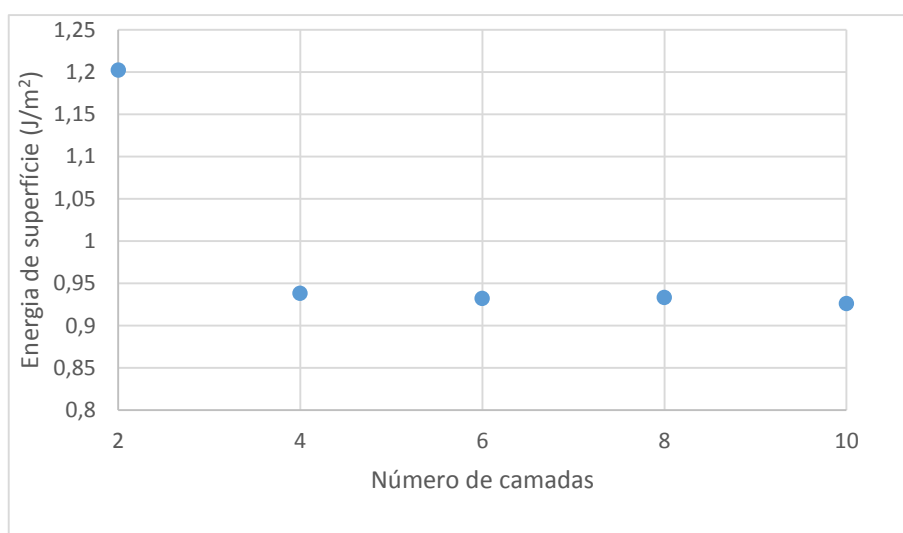


Figura 7: Representação gráfica da convergência da energia de superfície para ZnO(10 $\bar{1}$ 0).

Recentemente Bendavid e Carter⁷⁸ estudaram a junção $\text{Cu}_2\text{O}(111)/\text{ZnO}(10\bar{1}0)$, abordando a estrutura do $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$ e a energia de superfície. No citado trabalho foi aplicado o termo de Hubbard⁷⁹, este modelo é desejável quando se trata de materiais altamente correlacionáveis, com grande repulsão entre elétrons localizados, principalmente para descrever metais de transição com camadas d e f semipreenchidas e semicondutores. Em seu artigo é defendido que o modelo utilizando PBE+U em *slab* contendo 8 camadas apresenta diferenças negligenciáveis quando comparado o funcional HSE com o mesmo número de camadas, além de apresentar convergência no parâmetros estruturais do ZnO. Outro ponto ressaltado no citado artigo é o fato de que, quando comparado a cálculos com modelos com slabs mais finos, o ângulo θ da camada do meio não se aproxima ao do maciço (*bulk*), sendo este mais um ponto para validar o modelo de 8 camadas e PBE+U. Os resultados destes autores em conjunto com os nossos resultados são apresentados na Tabela 8. Os dados seguem a notação da Figura 8. Como pode ser visto, a energia de superfície é semelhante ao obtido com PBE. Os outros valores também encontram-se em boa concordância com o resultado teórico⁷⁸, com bom resultado também para o ângulo teta da camada do meio.

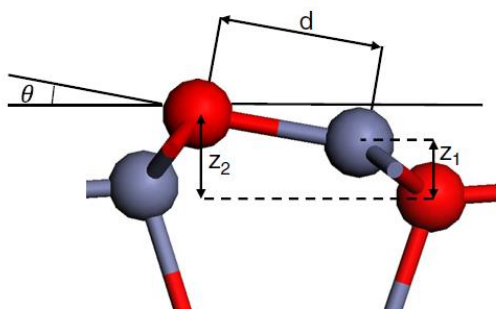


Figura 8: Vermelho e cinza representam os átomos de oxigênio e zinco, respectivamente.

Retirado da ref. [78].

Tabela 8: Comparativo entre os resultados apresentados, adaptado da ref. [78]. Os termos entre parênteses representam a espessura do modelo utilizado. O traço simples representa dado não reportado.

Número de camadas	Energia de superfície (J/m ²)	z ₁ (Å)	z ₂ (Å)	θ(°)	d(Å)	Camada	Camada do
						do meio θ(°)	meio d(Å)
HSE(6) ⁷⁸	0,98	0,620	0,948	10,2	1,856	3,8	1,983
HSE(8) ⁷⁸	0,99	0,633	0,933	9,3	1,855	1,9	1,998
HSE(10) ⁷⁸	0,99	0,636	0,926	9,0	1,856	1,0	1,993
HSE(12) ⁷⁸	0,98	0,638	0,925	8,9	1,855	0,6	1,998
PBE+4(6) ⁷⁸	0,90	0,608	0,954	10,8	1,848	3,7	1,979
PBE+4(8) ⁷⁸	0,91	0,620	0,938	9,9	1,848	1,8	1,991
PBE+4(10) ⁷⁸	0,90	0,623	0,932	9,6	1,849	1,1	1,986
PBE+4(12) ⁷⁸	0,90	0,625	0,933	9,6	1,849	0,6	1,988
LDA(8) ⁸⁰	-	0,623	0,738	3,6	1,835	-	-
LDA(20) ⁸¹	1,15	0,592	0,931	10,7	1,822	~0	1,953
PBE(20) ⁸¹	0,80	0,600	0,928	10,1	1,862	~0	2,006
B3LYP(8) ⁸²	1,15	0,626	0,777	5,2	1,905	-	-
HF+corr(4) ⁸³	1,35	0,678	0,758	2,5	1,839	-	-
TB(8) ⁸⁴	-	0,53	1,10	17,2	1,926	-	-
Exp.	-	0,54±0,1 ⁸⁵	0,94±0,1 ⁸⁵	11,5±5 ⁸⁵	2,010 ⁸⁵	0	1,989-1,990 ⁸⁶⁻⁸⁹
Este trabalho PW91(6)	0,932	0,662	0,958	9,182	1,855	0,4	1,993

4.2. Adsorção de monóxido de carbono

O estudo da adsorção de monóxido de carbono tem diversas aplicações na indústria e tecnologia. Isso pode ser visto em diversos sistemas, onde o CO é utilizado como molécula de teste para análise da reatividade. Devido a isso, vários resultados experimentais podem ser encontrados para moléculas-padrão utilizadas em testes (água, dióxido de carbono, amônia, etc.). O monóxido de carbono é um dos componentes da síntese do metanol, além de participar da reação de gás de troca. Portanto, a sua correta descrição, junto com outros gases, quando adsorvidos, é importante para o estudo destas reações.

A análise da adsorção de CO em ZnO pode ser subdividida em dois pontos:

- 1) Aspectos geométricos.
- 2) Aspectos eletrônicos e de ligação.

Sob aspecto geométrico, dados de LEED (*Low Electron Energy Diffraction*)^{90,91} indicam que a adsorção de CO em ZnO é observada em um ângulo de 30 graus (Figura 9) em relação a reta normal à superfície⁹². Um outro parâmetro observado segundo Solomon e colaboradores⁹¹ é um aumento da ligação C-O em 0,03 Å em comparação ao comprimento de ligação do monóxido de carbono livre, não adsorvido. Esse aumento é observado na adsorção teórica, no entanto a variação calculada é de 0,002 Å, ou seja, pouco significativa. Entretanto, é importante ressaltar que o valor experimental⁹⁰ tem uma margem de erro associada de 0,05 Å. Quanto ao ângulo do CO adsorvido, o resultado obtido encontra-se em concordância com o experimental, conforme pode ser visto na Tabela 9.

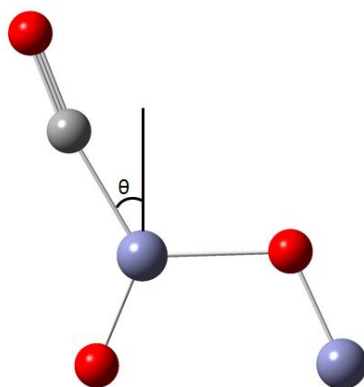


Figura 9: Os átomos de zinco, oxigênio e carbono são representados em azul, vermelho e cinza, respectivamente. O ângulo θ é com relação a normal à superfície.

Tabela 9: Comparação entre dados teóricos e experimentais. O "s" subscrito refere-se a átomos da superfície, conforme apresentado na Figura 9.

	$d(\text{C-Zn}_s)$ (Å)	$d(\text{C-O})$ (Å)	ângulo θ (°)
<i>Este trabalho</i> (DFT/PW91)	2,132	1,130	32,1
<i>Ref. [93]</i> (HF/6-31+G**)	2,187	1,134	21,8
<i>Experimental</i> ⁹⁰	-	-	30

Sob aspecto eletrônico relacionado à adsorção, pode-se observar através da diferença de densidade eletrônica que a ligação é influenciada não somente pelo sítio onde a adsorção ocorre diretamente (i.e. Zn), mas também pelos oxigênios ao seu redor, como é possível de ser observado na Figura 11.

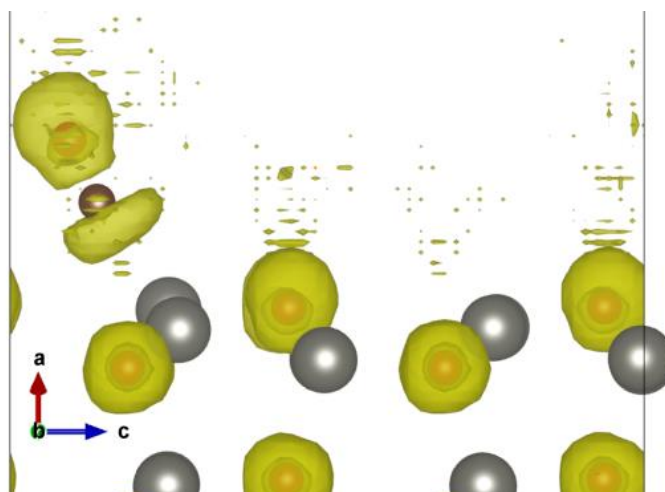


Figura 10: ELF em isosuperfície 0,75 para o CO adsorvido.

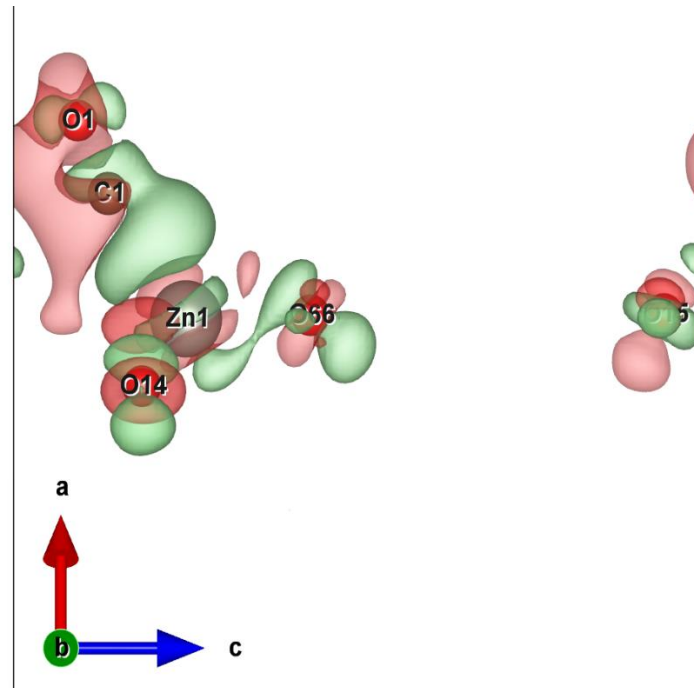


Figura 11: Diferença de densidade eletrônica $\Delta\rho = \rho_{ZnO-CO} - (\rho_{ZnO} + \rho_{CO})$. Densidade positiva em verde, negativa em vermelho. As ligações entre as espécies não aparecem devido a restrições do programa de visualização. Valor da isosuperfície em 0,0008.

A Figura 11 mostra o aumento de densidade eletrônica entre o zinco e o carbono, ao mesmo tempo que a densidade eletrônica diminui no oxigênio do monóxido de carbono e em quatro oxigênios da superfície (o quarto oxigênio não observado encontra-se atrás do oxigênio 14 de maneira simétrica). A energia de adsorção, calculada como $E_{ads} = E_{ZnO-CO} - E_{ZnO} - E_{CO}$, é de 60,9 kJ/mol (como será mostrado na próxima seção, este valor cai para 50,8 kJ/mol para uma maior cobertura). Experimentalmente^{90,94} relataram 50 kJ/mol para ΔH_{ads} na superfície (10 $\bar{1}$ 0), assim como estudos teóricos⁹⁵ apontam 54 kJ/mol para o modelo de aglomerado. É importante ressaltar que o valor experimental foi obtido para uma taxa de cobertura maior, logo o valor experimental deve ser um pouco menor devido às repulsões entre as espécies de CO. Desta forma, o estudo da cobertura foi realizado para verificar essa relação.

4.2.1. Efeito da concentração

Na supercélula utilizada para o estudo da concentração haviam seis sítios disponíveis para adsorção de monóxido, os quais foram nomeados segundo a Figura 12:

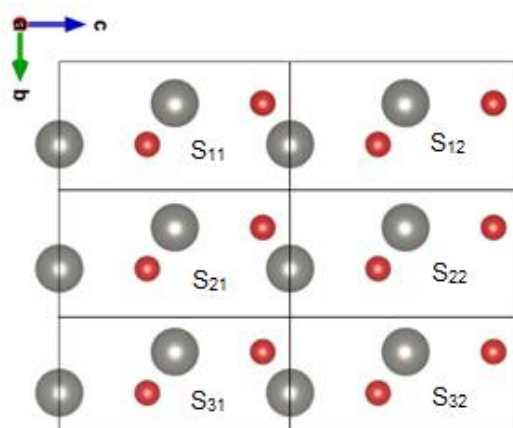


Figura 12: Representação da superfície e seus sítios (vista superior). Os monóxidos são adsorvidos nos átomos de zinco mais altos (na figura, são os que estão acima do nome do sítio). Zinco em cinza, oxigênio em vermelho.

Foi feita a análise para um, dois, quatro e seis monóxidos adsorvidos simultaneamente. Os resultados da adsorção com concentração são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10: Valores para a distância d_1 (Zn_s-C), d_2 ($C-O$) e θ (ângulo com a reta normal à superfície).

	S_{11}	S_{12}	S_{21}	S_{22}	S_{31}	S_{32}	Parâmetro
1 CO	-	-	2,132	-	-	-	$d_1(\text{Å})$
	-	-	1,130	-	-	-	$d_2(\text{Å})$
	-	-	32,1	-	-	-	$\theta(^{\circ})$
2 CO	-	2,131	-	-	2,132	-	$d_1(\text{Å})$
	-	1,135	-	-	1,134	-	$d_2(\text{Å})$
	-	39,3	-	-	38,6	-	$\theta(^{\circ})$
4 CO	2,177	2,172	-	-	2,174	2,176	$d_1(\text{Å})$
	1,131	1,140	-	-	1,140	1,132	$d_2(\text{Å})$
	33,1	42,5	-	-	42,1	33,3	$\theta(^{\circ})$
6 CO	2,202	2,183	2,188	2,186	2,184	2,203	$d_1(\text{Å})$
	1,132	1,146	1,133	1,133	1,145	1,133	$d_2(\text{Å})$
	32,8	44,5	32,8	31,4	43,8	33,2	$\theta(^{\circ})$

O que pode-se notar é uma certa tendência com o aumento da concentração, quando se compara a média dos valores para cada parâmetro. A média é apresentada na Tabela 11.

Tabela 11: Média dos parâmetros para cada concentração. d_1 é a distância entre o carbono e zinco da superfície e d_2 é a distância carbono ao oxigênio do monóxido.

	$d_1(\text{Å})$	$d_2(\text{Å})$	θ
1 CO	2,132	1,130	32,1
2 CO	2,132	1,134	39,0
4 CO	2,175	1,136	37,8
6 CO	2,191	1,137	36,4

A adsorção para somente um monóxido apresenta ângulo aproximado de 32° , não correlacionando com a tendência das demais concentrações. Além disso, observa-se que as distâncias d_1 e d_2 aumentam, o que não é condizente com um comportamento de retrodoação com a superfície. A análise da energia de *binding* (E_b), mostra que há uma diminuição da energia de interação entre o CO e a superfície com o aumento da concentração (Tabela 12). Esse comportamento está em concordância com o esperado experimental, ou seja, ao aumentar a cobertura ocorre uma diminuição da energia de interação devido às repulsões entre as moléculas de CO. Scarano *et al.*⁹⁶ estudaram a interação lateral de CO através de infravermelho, demonstrando que a frequência do CO vai para valores menores com o aumento da concentração, mais especificamente de 2190 para 2168 cm^{-1} , o que corrobora os resultados da energia de interação.

Tabela 12: Energia de interação (E_b) e o valor dividido pela quantidade de monóxidos adsorvidos. Entre parênteses o valor em kJ/mol.

Concentração	$E_b \text{ (eV)}$	$E_b/nCO \text{ (eV)}$	Frequência média (cm^{-1})
1 CO	-0,631184 (-60,9)	-0,631184 (-60,9)	2183,07
2 CO	-1,224345 (-118,1)	-0,6121725 (-59,1)	2149,70
4 CO	-2,22194 (-214,4)	-0,555485 (-53,6)	2135,96
6 CO	-3,159141 (-304,9)	-0,5265235 (-50,8)	2124,75

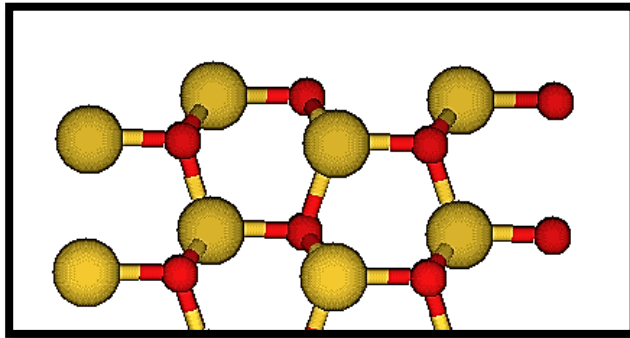


Figura 13: Representação da superfície sem relaxação e vácuo. Somente as duas primeiras camadas são apresentadas. Zinco em amarelo, oxigênio em vermelho.

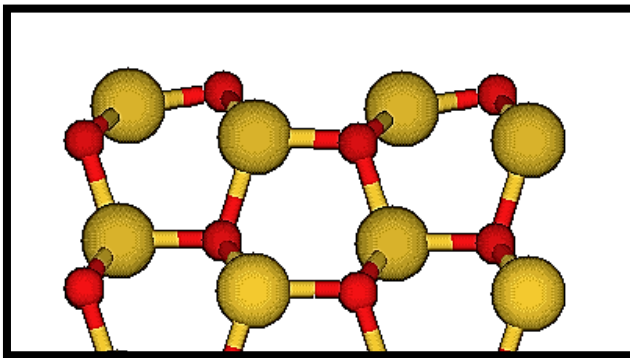


Figura 14: Representação da superfície relaxada e com vácuo. Somente as duas primeiras camadas são apresentadas. Zinco em amarelo, oxigênio em vermelho.

Um comportamento observado foi que ao aumentar a concentração, a superfície que inicialmente encontrava-se bem deformada retorna a uma estrutura similar à estrutura observada no maciço (*bulk*), com os oxigênios e zinco alinhados. As Figuras 13 e 14 são apresentadas para comparação da superfície livre e o referido comportamento pode ser observado na Figura 15.

Como a concentração com somente um CO apresenta o menor ângulo e a maior energia de interação, é natural afirmar que a aumento das distâncias e do ângulo é decorrente de interações laterais que promovem uma estabilização da cobertura de monóxido de carbono ao mesmo tempo que diminui a deformação observada na superfície.

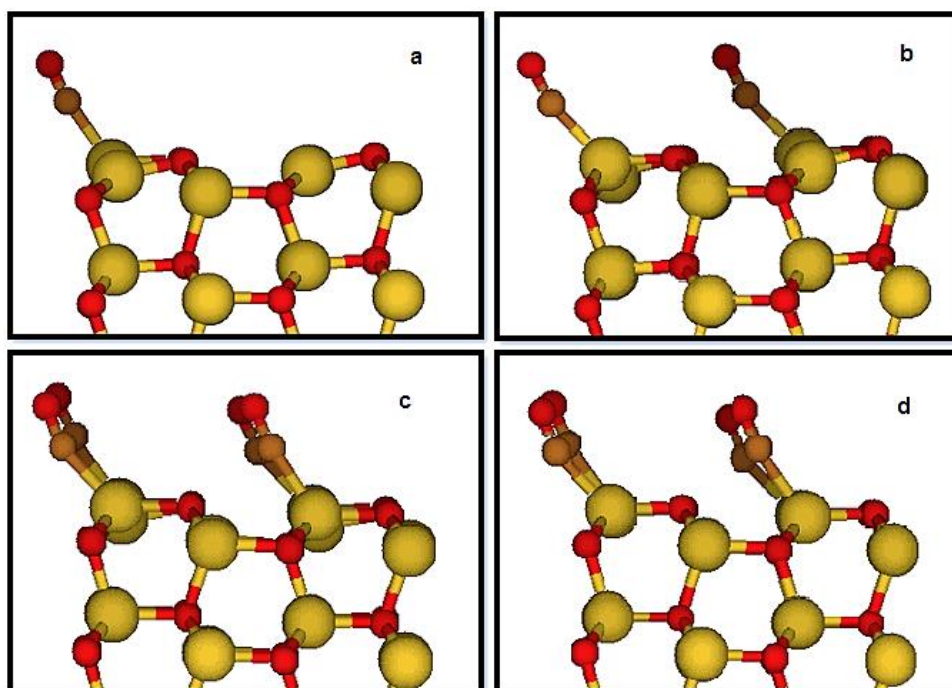


Figura 15: Modificações nas duas primeiras camadas com a adsorção de CO. a) 1 CO; b) 2CO; c) 4 CO e d) 6 CO. Zinco em amarelo, oxigênio em vermelho e carbono em marrom.

O modelo com um CO adsorvido também foi calculado utilizando o funcional PBE para comparação com o funcional PW91. Os dados são apresentados na Tabela 13. Pode-se observar que as diferenças são mínimas, assim como os resultados da otimização da superfície. Portanto, isto corrobora que o uso do funcional PW91 não traz grandes desvantagens para análise geométrica.

Tabela 13: Comparação entre os funcionais PW91 e PBE para a adsorção de monóxido de carbono com uma molécula adsorvida. Os parâmetros d_1 , d_2 , d_3 , representam as distâncias C-O, Zn-C e Zn_s-O_s . O ângulo teta é o ângulo com a normal. Os subscritos "s" indicam que o átomo pertence à superfície.

Concentração	Parâmetro	PW91	PBE	$\Delta(PW91 - PBE)$
1 CO	$d_1(\text{Å})$	2,132	2,127	0,005
	$d_2(\text{Å})$	1,130	1,130	0
	$d_3(\text{Å})$	1,889	1,889	0
	$\theta(^{\circ})$	32,1	33,0	-0,9
	Diedro (Zn_sO_s-CO)	0,5	0,9	-0,4

A adsorção de gases em superfície de óxidos é monitorada experimentalmente através de estudos espectroscópicos. Portanto, é importante o cálculo das constantes espectroscópicas para o conhecimento desta adsorção. As constantes espectroscópicas calculadas (Tabela 14) para a ligação Zn-C são apresentadas abaixo, assim como a curva de dissociação (Figura 16), as transições calculadas (Tabela 15), e os coeficientes utilizados no ajuste da curva (Tabela 16) utilizando a função de Rydberg generalizada.

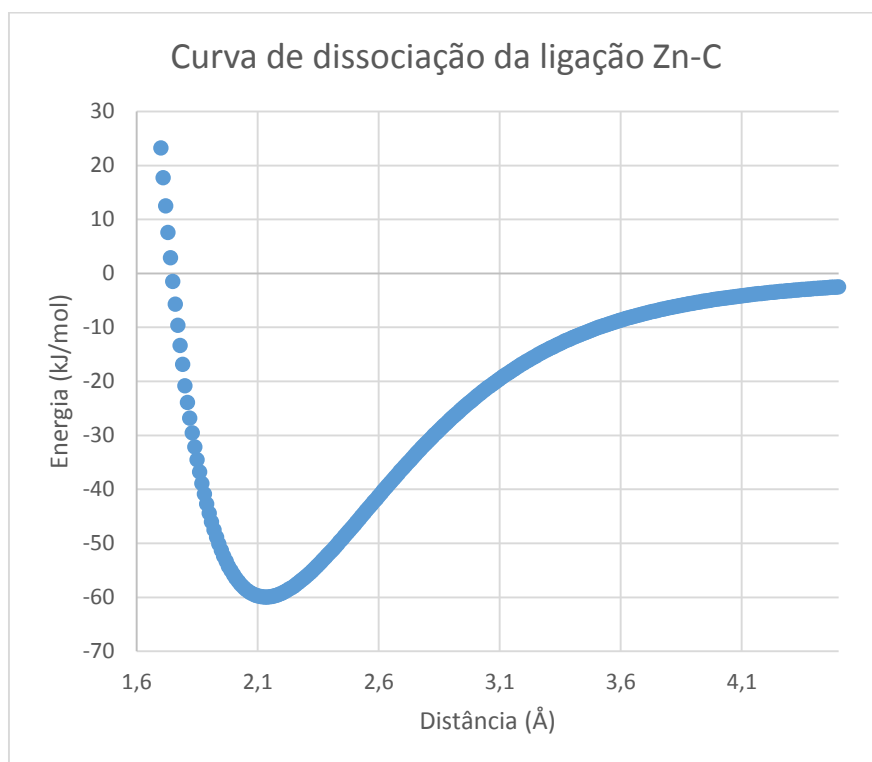


Figura 16: Curva de dissociação para a ligação Zn-C. Foram utilizados 568 pontos (de 1,6 a 7,8 Å) com intervalo 0,01 Å. Na curva são apresentados somente os pontos entre 1,7 e 4,5 Å.

Tabela 14: Constantes espectroscópicas calculada para a ligação Zn-C.

Constantes Espectroscópicas para a ligação Zn-C (cm ⁻¹)	
ω_e	193,256852
$\omega_e x_e$	1,90434467
$\omega_e y_e$	0,00702055759
α_e	-3,52824316x10 ⁻⁷
γ_e	4,14912904x10 ⁻⁹

Tabela 15: Energias e transições calculadas para a ligação Zn-C.

ν	Energias da ligação Zn-C (cm^{-1})	Transições entre os níveis energéticos (cm^{-1})	
0	95,74	-	-
1	284,14	1 – 0	188,40
2	468,78	2 – 1	184,64
3	649,75	3 – 2	180,96
4	827,10	4 – 3	177,35
5	1000,90	5 – 4	173,80
6	1171,20	6 – 5	170,29
7	1338,02	7 – 6	166,82
8	1501,39	8 – 7	163,37
9	1661,33	9 – 8	159,94
10	1817,84	10 – 9	156,51
11	1970,92	11 - 10	153,08
12	2120,56	12 – 11	149,64
13	2266,73	13 – 12	146,18
14	2409,43	14 – 13	142,70

Tabela 16: Coeficientes para o ajuste da curva, R_e e D_e .

Coeficientes de ajuste	
$C_1(\text{Å}^{-1})$	2,66518550454
$C_2(\text{Å}^{-2})$	0,469914610850
$C_3(\text{Å}^{-3})$	0,717084664880
$C_4(\text{Å}^{-4})$	-0,493119697959
$C_5(\text{Å}^{-5})$	-0,325414272339
$C_6(\text{Å}^{-6})$	0,604434065540
$C_7(\text{Å}^{-7})$	-0,170443750028
$C_8(\text{Å}^{-8})$	-0,0225089159175
$C_9(\text{Å}^{-9})$	0,0177282860043
$C_{10}(\text{Å}^{-10})$	-0,00208906964257
D_e	0,62125799999989795
R_e	2,13

Os dados comparativos para as constantes espectroscópicas não foram encontrados na literatura. O poço de potencial obtido com otimização restrita (*scan* rígido) da distância Zn-C apresenta um valor mínimo em 60 kJ/mol, valor em concordância com o obtido na otimização completa, também em concordância com o valor experimental^{90,94}. Os valores de ω_e são bastante pequenos para a interação calculada, entretanto, valores de Zn-O observados experimentalmente são inferiores a 600 cm⁻¹ (cerca de 10kJ/mol), ou seja, são realmente valores pequenos de estiramento. É importante ressaltar que essa comparação entre estiramento e ω_e é indireta, servindo apenas para uma comparação qualitativa, já que estes valores não são diretamente comparáveis.

4.2.2. Densidade de estados

A densidade de estados é um meio útil para analisar a interação CO-ZnO já que a análise por orbitais não pode ser feita por ondas planas. A Figura 17 apresenta um corte da densidade de estados entre -12 e 2 eV do DOS projetado “d”. Nessa figura são comparados as densidades de estados para 1 molécula de CO adsorvido no zinco (linha preta pontilhada próxima à linha verde), para o sólido, para um outro átomo de zinco da mesma camada em que ocorreu a adsorção, bem como para diferentes camadas do zinco da mesma supercélula na qual foi adsorvida um monóxido. Dessa figura pode-se observar que:

- 1) A densidade de estados do maciço (*bulk*) é bem similar à densidade da 3ª camada, variando por uma pequena translação de energia. Isso serve como mais um indício de que o modelo de seis camadas representa bem o sólido, ou seja, a adsorção não está afetando a camada.
- 2) A densidade de estados do zinco da superfície, onde não ocorreu a adsorção, é ligeiramente diferente quando comparada ao do zinco onde o CO é adsorvido. Ambos são bem diferentes da densidade de estados observada para o maciço. Este seria o comportamento esperado para a adsorção.

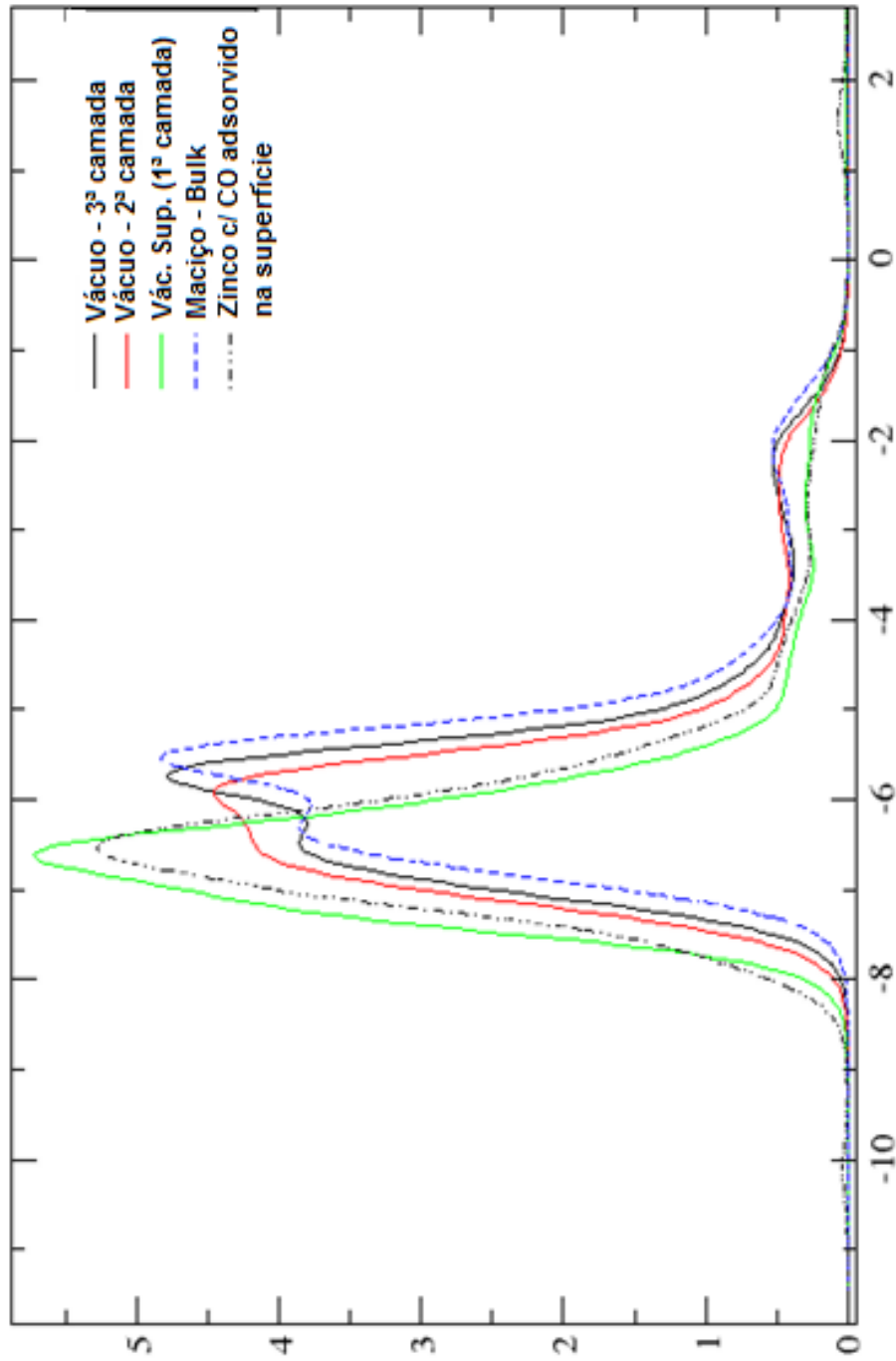


Figura 17: Comparação entre a Densidade de Estados (DOS) para camadas diferentes e para a superfície com adsorção de CO, projetado somente para a banda d. O nível de Fermi foi transladado para zero. “Vac.” e “Sup.” São abreviações para vácuo e superfície, respectivamente.

R. R. Gay e colaboradores⁹⁰ apresentam a identificação dos picos observados por UPS para o CO adsorvido em ZnO fazendo uma analogia com a molécula de CO no vácuo. Em seu artigo, argumentam que o pico referente ao orbital 4σ é útil para acompanhar a adsorção em diversas concentrações já que não são observadas interações significativas. Como material suplementar são apresentados uma série de vídeos referentes à curva de potencial de interação do CO, acompanhadas do respectivo DOS. São sete vídeos, divididos em DOS total e DOS projetados em s, p e d do zinco da superfície, e DOS projetado em s e p do C e O (CO). A análise dos vídeos em anexo, mais especificamente o vídeo referente aos DOS projetados totais do carbono e do oxigênio (arquivo “video07.avi” no material suplementar), mostra que a banda referente à ligação 4σ sofre pouca interação com a adsorção, diferentemente do observado para as ligações 1π e 5σ . Pode-se observar também que a estrutura de bandas para o CO no vácuo apresenta três bandas e que, com a adsorção no óxidos de zinco, a banda referente à ligação 5σ é estabilizada em quase a sua totalidade, movendo-se para valores de menor energia, sobrescrevendo com a banda 1π .

Tabela 17: Estabilização dos níveis para o DOS. Valores experimentais entre parênteses são apontados pelas refs. [90] e [91] por dados de UPS. Os valores da estabilização são obtidos pela subtração $CO_{livre} - CO_{adsorvido}$.

	4σ (eV)	1π (eV)	5σ (eV)	<i>redução da diferença de energia $4\sigma-5\sigma$ (eV)</i>
<i>CO livre (vácuo)</i>	-8,31	-6,23	-3,37	4,94
<i>CO adsorvido</i>	-10,13	-7,96	-5,43	4,70
<i>Estabilização</i>	1,82	1,64	2,06 (1,4) ⁹¹	0,24 (0,5) ⁹⁰

A Tabela 17 apresenta a estabilização de cada uma das bandas e a Figura 18 apresenta o DOS total do CO no vácuo contra a soma do DOS projetado “P” total para o CO. O valor estimado para a estabilização do orbital 5σ , segundo

Solomon e colaboradores, é de 1,4 eV⁹¹. R. R. Gay e colaboradores apontam que a diminuição do espaçamento 4 σ -5 σ é observada. Embora R. R. Gay *et al.* apontem que o valor seja de pelo menos 0,5 eV, o valor obtido pela densidade de estados é de, aproximadamente, 0,24 eV.

É importante ressaltar que como os vídeos foram produzidos com a aproximação da molécula de CO sem relaxá-la, o comportamento para interações entre 1,7 e 2,0 Å são pouco conclusivas já que nessas distâncias é esperada alguma alteração mais acentuada da ligação C-O, assim como para distâncias menores.

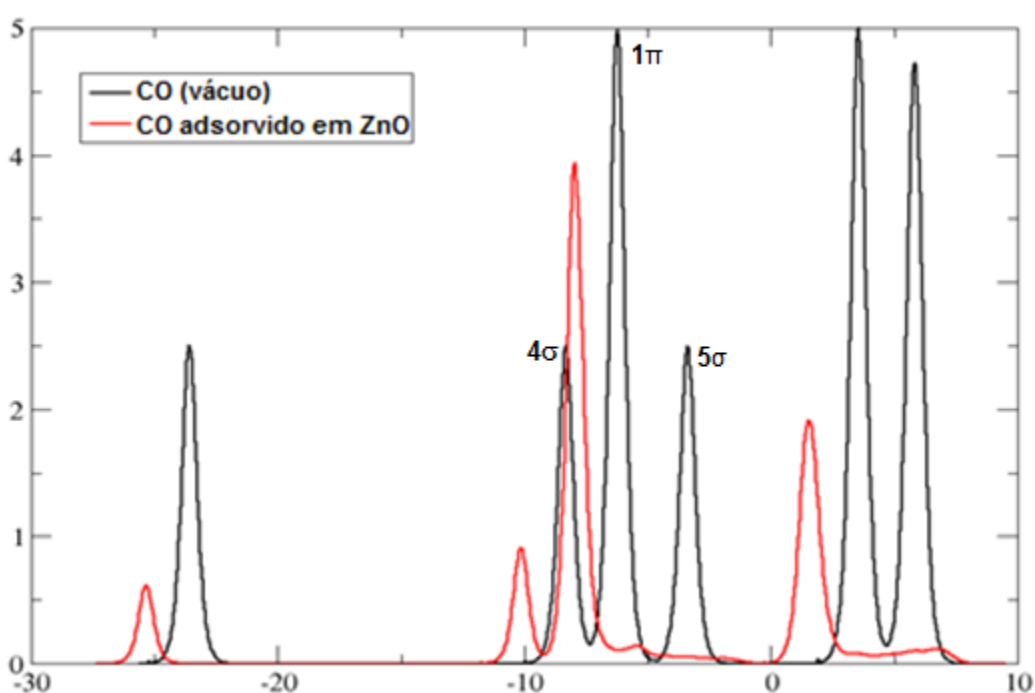


Figura 18: Comparação da densidade de estados total para o CO livre (em preto) com a soma da densidade de estados projetada para o carbono e o oxigênio do monóxido adsorvido. A legenda em preto se refere aos picos da densidade de estados total do CO livre.

4.3. Intermediários para hidrogenação de CO

Os intermediários que são apresentados nessa seção foram calculados com base na literatura, que indica a hidrogenação direta do CO como uma possível rota para síntese do metanol. Como intermediários, temos o HCO, H₂CO, H₃CO (metóxi). Embora exista alguns artigos teóricos que cite o H₂COH como intermediário alternativo ao H₃CO, o Zhao *et al.*³² defendem que a rota por H₂COH é impedida cineticamente. Os intermediários serão descritos de maneira similar à adsorção do CO, em aspectos geométricos e eletrônicos. As tabelas

dessa seção possuem duas colunas principais, “com hidrogênio” e “sem hidrogênio”. Essas colunas se referem aos átomos de hidrogênio adsorvidos na superfície que não estão ligados ao intermediário propriamente dito, mas que são adsorvidos simultaneamente para simular a estequiometria necessária para a hidrogenação.

Chuasiripattana e colaboradores⁹⁷ estudaram através de DFT com funcional PBE e base DZP intermediários da síntese do metanol, dentre os quais formila (HCO), H₂CO(formaldeído), H₃CO(metóxi), metanol e CO₂. Reportaram dados de infravermelho, geometria e energias das etapas da reação. As espécies HCO, H₂CO e H₃CO e metanol também foram estudadas na superfície (000 $\bar{1}$) através de cálculos DFT por Zhao e colaboradores³² e Zuo e colaboradores⁹⁸. Jones e colaboradores estudaram reatividade de intermediários da síntese de metanol através de PES (*Photoelectron Spectroscopy*) e cálculos DFT, partiram da espécie HCO com formação da H₂CO. As espécies HCO, H₂CO e H₃CO e metanol também foram estudadas na superfície (10 $\bar{1}$ 0) através de cálculos DFT por Zuo e colaboradores.

4.3.1. Formila (HCO)

Nas Figuras 19 e 20 são apresentadas imagens sobre a geometria de adsorção final e seus dados geométricos são apresentados nas Tabelas 18 e 19. A energia de interação é apresentada na Tabela 20. O grupo formila, HCO, foi adsorvido com o oxigênio próximo ao zinco e o carbono próximo ao oxigênio da superfície. A geometria de adsorção foi parcialmente distorcida, mas a ligação C-O do grupo formila encontra-se no eixo da ligação Zn-O da superfície. Uma grande diferença é observada na distância Zn-O da superfície, que sai de 1,855 Å (pág. 39) para 2,87 Å.

Chuasiripattana e colaboradores⁹⁷ realizaram estudos em intermediários da síntese do metanol, usando DFT com funcional PBE e base DZP. Neste estudo, mostraram que a formila teria ligações C-Zn e O-Zn de 2,04 Å e 2,16 Å, respectivamente. O valor da distância O-Zn corrobora nossos resultados. Mas a conformação é diferenciada, onde o oxigênio da formila não se liga a outro zinco. Estudos de PES (*Photoelectron Spectroscopic*) por Jones e colaboradores⁹⁹ e alta pressão por Yang e colaboradores¹⁰⁰ detectaram espécie formila na síntese do metanol em ZnO.

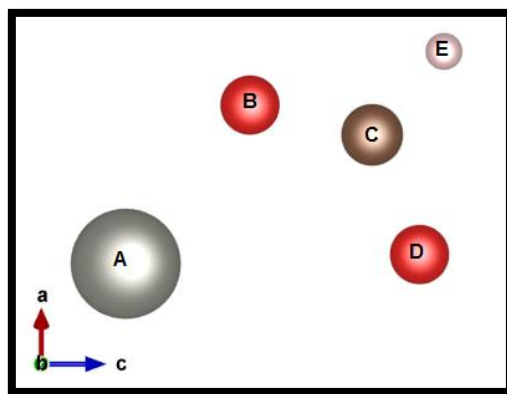


Figura 19: Representação da geometria do intermediário HCO (visão lateral). Zinco em cinza, oxigênio em vermelho, carbono em marrom e hidrogênio em rosa.

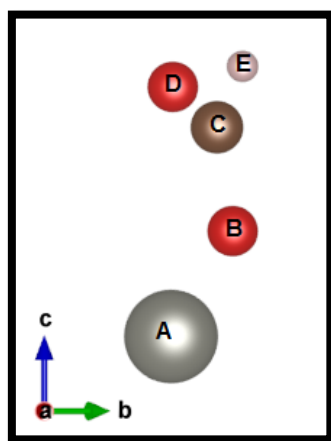


Figura 20: Representação da geometria do intermediário HCO (visão superior). Zinco em cinza, oxigênio em vermelho, carbono em marrom e hidrogênio em rosa.

Tabela 18: Valor das distâncias em angstroms.

<i>Distância</i>	<i>Com hidrogênio</i>	<i>Sem hidrogênio</i>
	Valor (Å)	Valor (Å)
\overline{AB}	2,015	2,001
\overline{BC}	1,244	1,249
\overline{CE}	1,100	1,100
\overline{CD}	1,289	1,280
\overline{DA}	2,875	2,918

Tabela 19: Valor dos ângulos e diedros, em graus. O “s” subscrito indica que o átomo no diedro pertence à superfície.

Ângulo	Com hidrogênio	Sem hidrogênio
	Valor (°)	Valor (°)
$D\hat{A}B$	50,7	50,7
$A\hat{B}C$	113,6	114,4
$B\hat{C}E$	118,8	117,0
$E\hat{C}D$	117,4	118,0
$B\hat{C}D$	123,8	125,0
$C\hat{D}A$	71,8	70,3
Diedro (Zn_sOCO_s) - ABCD	-1,4	4,6
Diedro (Zn_sOCH) - ABCE	178,0	174,8

Tabela 20: Valores para as energias calculadas para o sistema e suas partes isoladas (livre), assim como a energia de interação.

	Energia (eV)	Energia (kJ/mol)
$HCO-ZnO$	-1156,925507	-111643,3
HCO (livre)	-21,261551	-2051,7
ZnO (livre)	-1129,81311	-109027,0
E_b	-5,850846	-564,6

Na Figura 21 encontra-se a função ELF que indica a localização dos elétrons de valência. A Figura 22 mostra a diferença de densidade eletrônica. Uma análise em conjunto do ELF e da densidade eletrônica mostra que ligações são formadas entre o grupo formila e o Zn-O da superfície. A ligação com o zinco é justificada pela deformação do ELF próximo ao zinco, assim como pelo aumento da densidade eletrônica. No caso da ligação entre o carbono e o oxigênio da superfície, pode-se ver a deformação da função ELF, embora a densidade eletrônica seja diminuída. A energia de interação de 5,85 eV mostra que o grupo formila é estável na superfície.

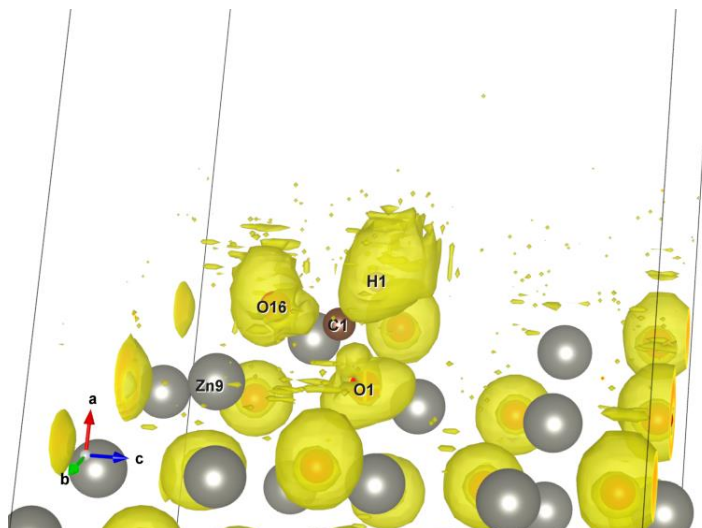


Figura 21: ELF em isosuperfície 0,75 para o HCO.

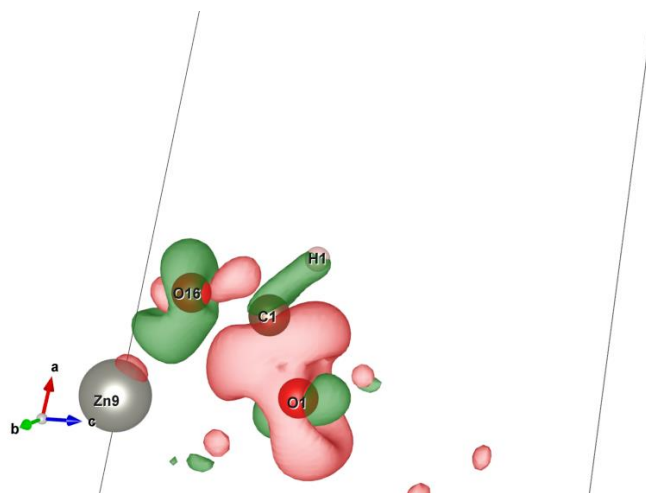


Figura 22: Diferença de densidade eletrônica em isosuperfície 0,008 para o HCO. Densidade positiva em verde, negativa em vermelho.

4.3.2. Formaldeído (H₂CO)

Nas Figuras 23 e 24 são apresentadas as imagens sobre a geometria do intermediário formaldeído. Nas Tabelas 21, 22 e 23 são apresentados, respectivamente, as distâncias de ligação, os ângulos e a energia de interação. O formaldeído é um dos intermediários da síntese de metanol¹⁰¹. O eixo da ligação do formaldeído está na mesma direção do eixo Zn-O da superfície. As ligações C-H do intermediário calculado são tipicamente uma ligação C-H padrão (a ligação C-H no metano mede 1,08 Å), similar ao obtido para o grupo formila. A distância Zn-O (\overline{DA}) da superfície diminui, passando de 2,87 Å (HCO) para 2,41 Å (H₂CO). A ligação O-C do intermediário (\overline{BC}) aumenta de 1,24 Å para 1,35

Å. A energia de adsorção está em concordância com Zuo e colaboradores, onde cálculos DFT mostram que a espécie H_2CO é menos estável que a HCO em superfície de ZnO . É importante notar que as energias mostradas por Zuo e colaboradores são relativas a uma reação entre CO e H_2 .

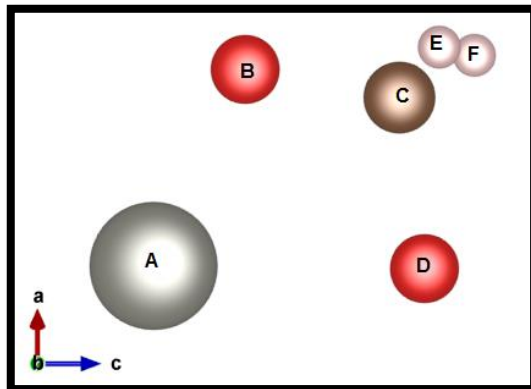


Figura 23: Representação da geometria do intermediário H_2CO (visão lateral). Zinco em cinza, oxigênio em vermelho, carbono em marrom e hidrogênio em rosa.

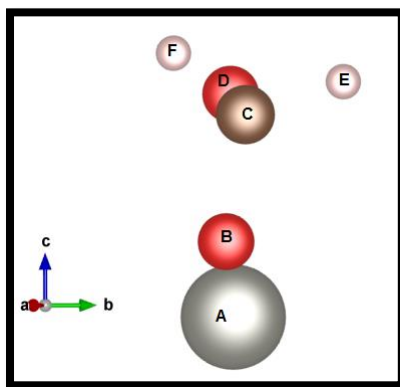


Figura 24: Representação da geometria do intermediário H_2CO (visão superior). Zinco em cinza, oxigênio em vermelho, carbono em marrom e hidrogênio em rosa.

Tabela 21: Valor das distâncias em angstroms.

Distância	Com hidrogênio	Sem hidrogênio
	Valor (Å)	Valor (Å)
\overline{AB}	1,892	1,887
\overline{BC}	1,356	1,360
\overline{CF}	1,101	1,103
\overline{CE}	1,106	1,104
\overline{CD}	1,477	1,479
\overline{DA}	2,411	2,311

Tabela 22: Valor dos ângulos e diedros, em graus. O “s” subscrito indica que o átomo no diedro pertence à superfície.

Ângulo	Com hidrogênio	Sem hidrogênio
	Valor (°)	Valor (°)
$D\hat{A}B$	63,7	66,0
$A\hat{B}C$	102,6	102,6
$B\hat{C}F$	111,3	111,4
$F\hat{C}E$	109,6	110,0
$B\hat{C}E$	113,0	112,9
$B\hat{C}D$	109,4	109,1
$C\hat{D}A$	78,2	81,2
$E\hat{C}D$	106,0	106,0
$F\hat{C}D$	107,3	107,1
Diedro (Zn_sOCH_1) - ABCE	92,5	104,1
Diedro (Zn_sOCH_2) - ABCF	143,8	131,5

Tabela 23: Valores para as energias calculadas para o sistema e suas partes isoladas (livre), assim como a energia de interação.

	Energia (eV)	Energia (kJ/mol)
$H_2CO-ZnO$	-1160,610426	-111998,9061
H_2CO (livre)	-25,884715	-2497,874998
ZnO (livre)	-1131,271688	-109167,7179
E_b	-3,454023	-333,3132195

A função ELF (Figura 25) deste intermediário é similar ao observado para o primeiro intermediário, tendo somente a adição de outro hidrogênio. A diferença de densidade eletrônica (Figura 26), no entanto, mostra que ainda há uma diminuição da densidade entre a ligação entre o carbono do intermediário e o oxigênio da superfície (\overline{CD}). Se comparado ao intermediário anterior, nota-se que há o aumento de 1,28 Å para 1,47 Å. A ligação O-C do intermediário (\overline{BC}) também apresenta aumento, indo de 1,24 Å para 1,35 Å. Embora essa ligação também apresenta um aumento, os dados experimentais do NIST¹⁰² para a ligação O-C no metanol é de 1,4270 Å, o que indica que o aumento dessa ligação

é plausível. A energia de interação (Tabela 23) para o H_2CO indica que este intermediário é estável, mas é muito menos estável que o HCO .

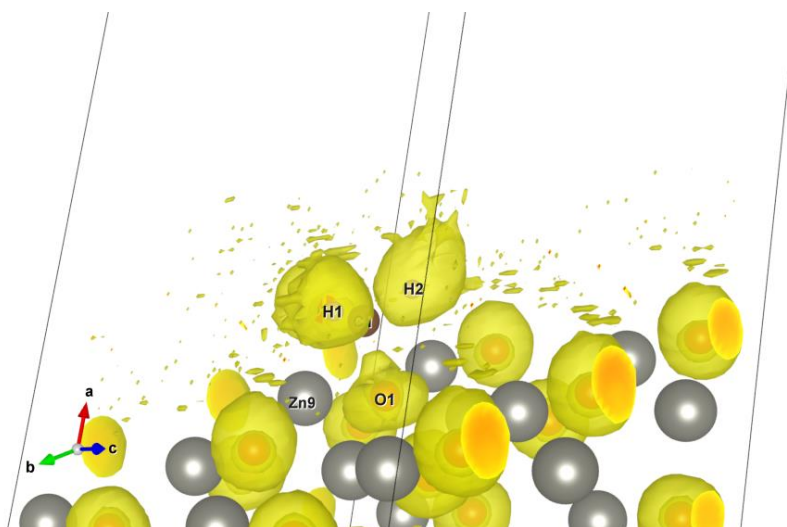


Figura 25: ELF em isosuperfície 0,75 para H_2CO .

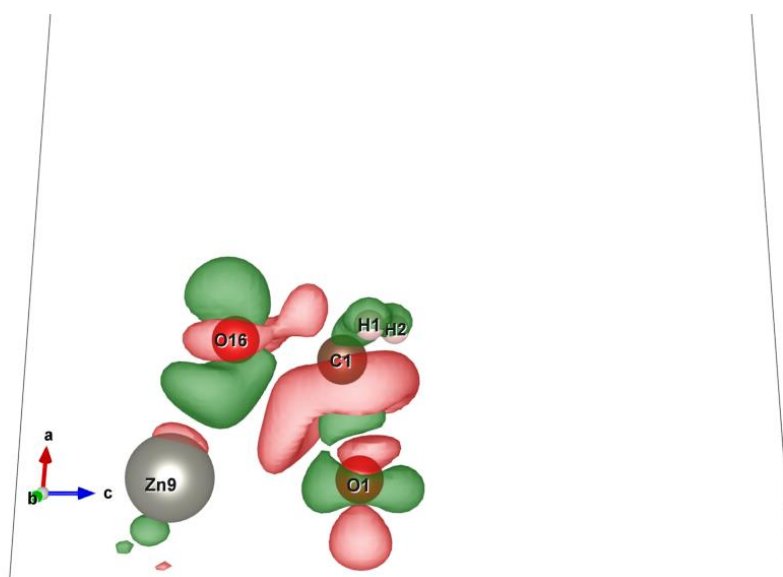


Figura 26: Diferença de densidade eletrônica em isosuperfície 0,008 para o H_2CO . Densidade positiva em verde, negativa em vermelho.

4.3.3. Metóxi (H_3CO)

O intermediário metóxi, um dos intermediários para a terceira hidrogenação (o outro é o H_2COH) é apresentado nas Figuras 27-29. Este intermediário é bem simétrico e, por isso, foram colocadas mais imagens que os

demais intermediários. Os dados referentes a distâncias, ângulos e energia de interação encontram-se, respectivamente, nas Tabelas 24, 25 e 26.

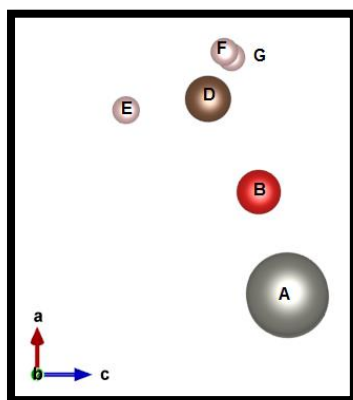


Figura 27: Representação do intermediário metóxi (visão lateral). Zinco em cinza, oxigênio em vermelho, carbono em marrom e hidrogênio em rosa.

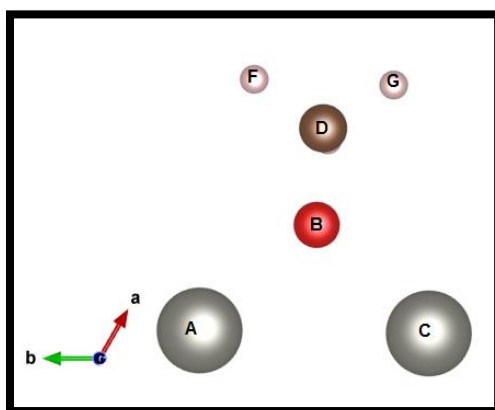


Figura 28: Representação do intermediário metóxi (visão lateral). Zinco em cinza, oxigênio em vermelho, carbono em marrom e hidrogênio em rosa.

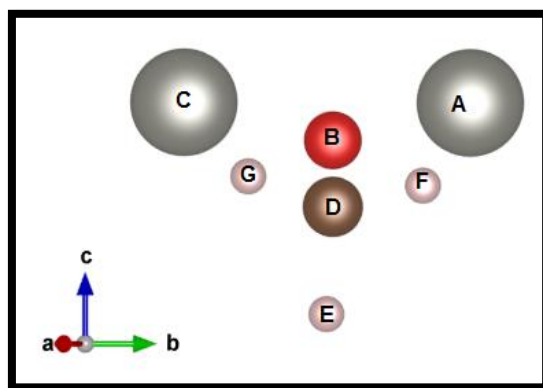


Figura 29: Representação do radical metóxi (visão superior). Zinco em cinza, oxigênio em vermelho, carbono em marrom e hidrogênio em rosa.

Tabela 24: Valor das distâncias em angstroms. O “s” subscrito indica que o átomo pertence a superfície.

<i>Distância</i>	<i>Com hidrogênio</i>		<i>Sem hidrogênio</i>	
	Parâmetro	Valor (Å)	Parâmetro	Valor (Å)
\overline{ED}		1,098		1,100
\overline{FD}		1,097		1,096
\overline{GD}		1,098		1,097
\overline{DB}		1,416		1,404
\overline{BA}		2,083		2,041
\overline{BC}		1,973		2,022
\overline{AC}		2,916		2,916
$\overline{CO_s}$		2,118		1,923
$\overline{AO_s}$		1,924		1,923

Tabela 25: Valor dos ângulos e diedros, em graus. O “s” subscrito indica que o átomo no diedro pertence à superfície.

<i>Ângulo</i>	<i>Com hidrogênio</i>	<i>Sem hidrogênio</i>
	Valor (°)	Valor (°)
$E\hat{D}F$	108,5	108,2
$F\hat{D}G$	107,6	108,3
$G\hat{D}E$	108,1	107,8
$E\hat{D}B$	112,0	111,0
$D\hat{B}A$	129,9	135,0
$D\hat{B}C$	126,5	130,4
$A\hat{B}C$	91,9	91,7
$B\hat{A}C$	42,6	43,9
$B\hat{C}A$	45,6	44,4
<i>Diedro (Zn₁OCH₁) - ABDE</i>	72,3	79,3

Tabela 26: Valores para as energias calculadas para o sistema e suas partes isoladas (livre), assim como a energia de interação.

	<i>Energia (eV)</i>	<i>Energia (kJ/mol)</i>
$H_3CO-ZnO$	-1164,074442	-112333,2
H_3CO (livre)	-29,953625	-2890,5
ZnO (livre)	-1131,367964	-109177,0
E_b	-2,752853	-265,7

Neste caso o ELF (Figura 30) também é pouco informativo, mas mostra que a localização dos elétrons está de maneira quase uniforme entre os dois zínco da superfície. A diferença de densidade eletrônica dá uma ideia melhor a variação de densidade, que parece ser de maneira simétrica, ou seja, o metóxi está ligado formando uma espécie de ponte entre os dois zínco. A única distância que pode ser utilizada como parâmetro neste caso é a distância carbono-oxigênio do metóxi (\overline{DB}), que se comparada à mesma distância no H_2CO , mostra o aumento de 1,35 Å (Tabela 21) do H_2CO para 1,41 Å no metóxi. Esse aumento é esperado já que a diferença de densidade eletrônica (Figuras 31 e 32) mostra uma leve perda de densidade entre o C-O do metóxi. A energia de interação do metóxi é diminuída, indicando estabilidade inferior ao dos anteriores.

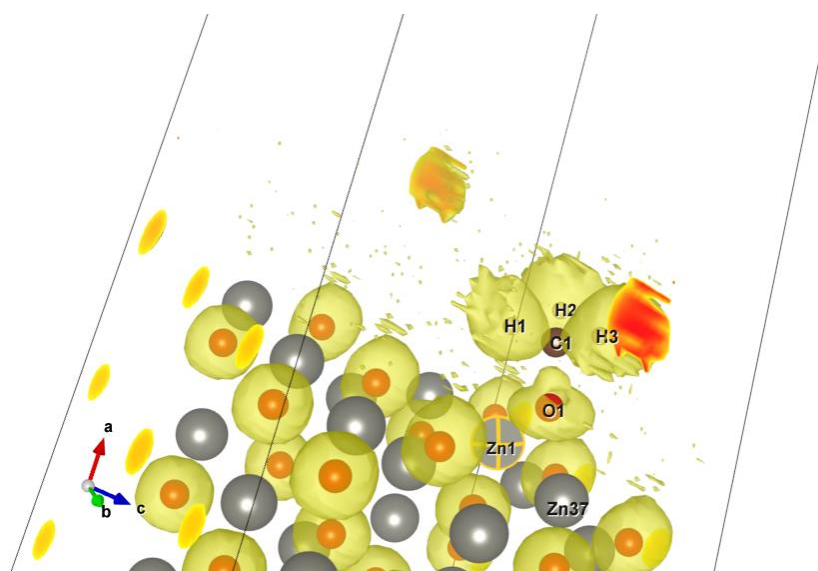


Figura 30: ELF em isosuperfície 0,75 para o H_3CO .

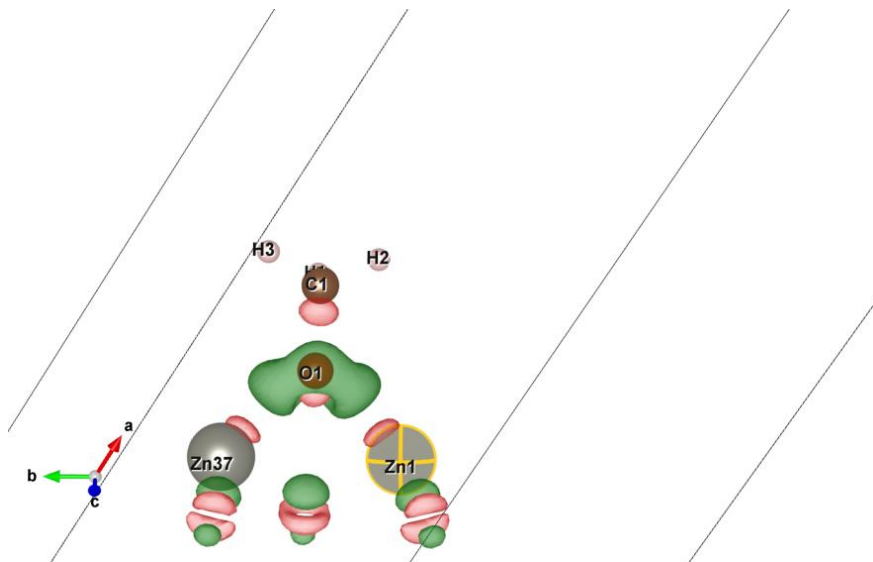


Figura 31: Diferença de densidade eletrônica em isosuperfície 0,008 para o H_3CO . Vista em perfil (vetor **c**). Densidade positiva em verde, negativa em vermelho.

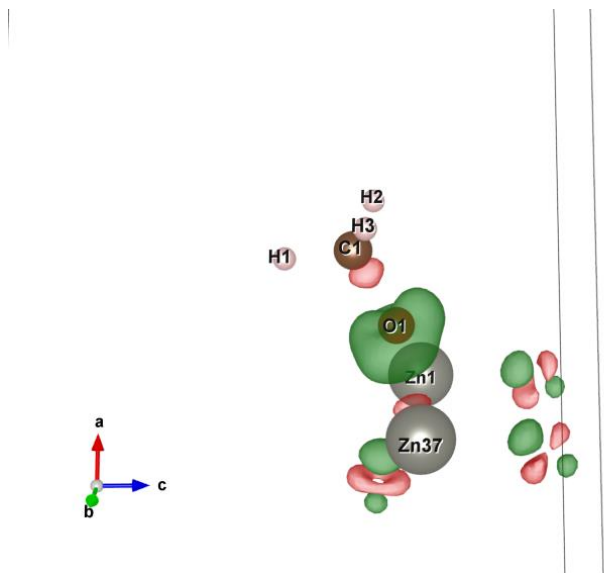


Figura 32: Diferença de densidade eletrônica em isosuperfície 0,008 para o H_3CO . Vista em perfil (vetor **b**). Densidade positiva em verde, negativa em vermelho.

4.4. Adsorção de metanol

A adsorção do metanol é mostrada nas Figuras 33-35 e seus dados de distância, ângulos e energia de interação podem ser encontrados nas Tabelas 27-29, respectivamente.

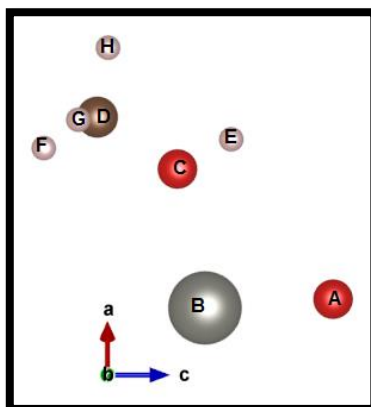


Figura 33: Representação da adsorção do metanol (vista lateral). Zinco em cinza, oxigênio em vermelho, carbono em marrom e hidrogênio em rosa.

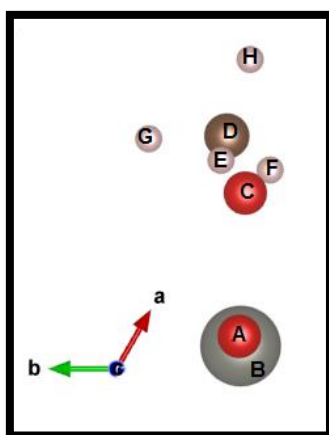


Figura 34: Representação da adsorção do metanol (vista lateral). Zinco em cinza, oxigênio em vermelho, carbono em marrom e hidrogênio em rosa.

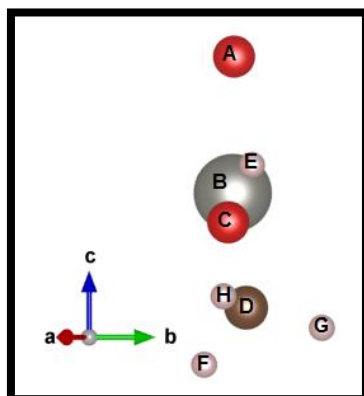


Figura 35: Representação da adsorção do metanol (vista superior). Zinco em cinza, oxigênio em vermelho, carbono em marrom e hidrogênio em rosa.

Tabela 27: Valor das distâncias em angstroms.

<i>Distâncias</i>	<i>Valor (Å)</i>
\overline{AB}	1,905
\overline{BC}	2,108
\overline{CE}	0,971
\overline{CD}	1,440
\overline{DG}	1,093
\overline{DF}	1,089
\overline{DH}	1,092

Tabela 28: Valor dos ângulos e diedros, em graus. O “s” subscrito indica que o átomo no diedro pertence à superfície.

<i>Ângulo</i>	<i>Valor (°)</i>
$A\hat{B}C$	97,3
$B\hat{C}D$	132,9
$D\hat{C}E$	112,1

Tabela 29: Valores para as energias calculadas para o sistema e suas partes isoladas (livre), assim como a energia de interação.

	<i>Energia (eV)</i>	<i>Energia (kJ/mol)</i>
$H_3COH-ZnO$	-1169,501606	-112856,9
H_3COH (livre)	-36,234389	-3496,6
ZnO (livre)	-1132,502523	-109286,5
E_b	-0,764694	-73,8

A função ELF (Figura 36) mostra que os elétrons estão localizados na molécula de metanol. No oxigênio do metanol há uma deformação da imagem que pode indicar a interação O-Zn. Pela diferença de densidade eletrônica (Figura 37) pode-se inferir a interação O-Zn tanto pelo círculo de densidade em verde quanto pelo deslocamento do zinco da superfície em relação aos outros zínco. No metanol adsorvido, a distância C-O da molécula é 1,44 Å, o que representa um aumento quando comparado ao intermediário metóxi, cujo valor

era 1,41 Å. A distância Zn-O_{metanol} (\overline{BC}) também aumentou, passando de 2,08 Å para 2,11 Å. A energia de interação é muito menor que seu antecessor, cerca de 3,6 vezes menor, o que pode indicar uma fácil dessorção da superfície.

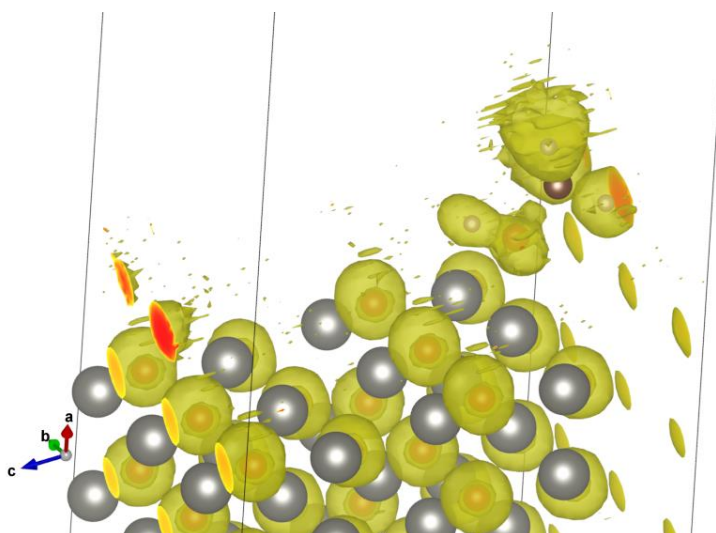


Figura 36: ELF em isosuperfície 0,75 para o metanol.

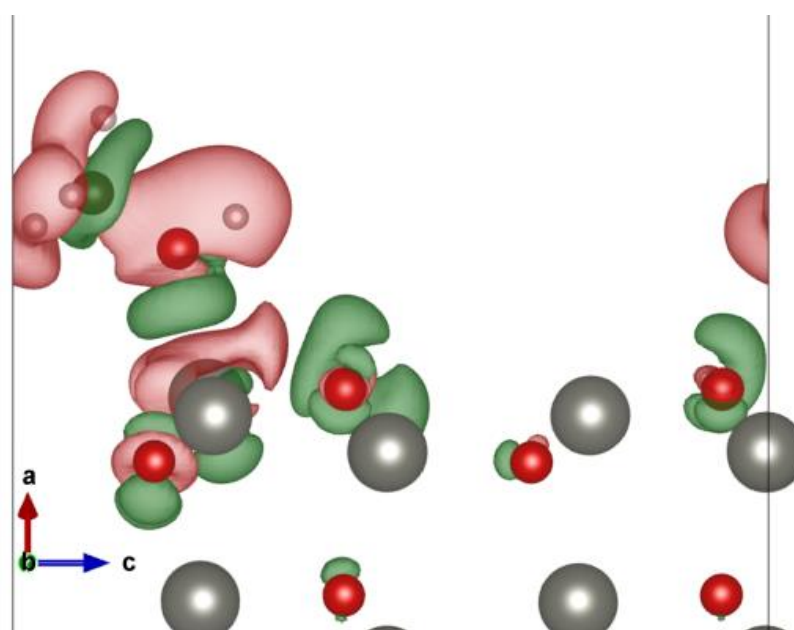


Figura 37: Diferença de densidade eletrônica em isosuperfície 0,0008 para o metanol.

Densidade positiva em verde, negativa em vermelho.

4.5. Adsorção de CO₂

A adsorção de dióxido de carbono também foi realizada de quatro maneiras diferentes, como mostrado na Tabela 30, mas a otimização do monodentado (carbono) e do bidentado (Zn-Zn) resultaram em formas muito semelhantes, o que pode ser visto na diferença de energia de interação entre os dois (0,034 eV). Devido a essa semelhança, somente serão tratados as conformações Bidentado (Zn-Zn), monodentado (oxigênio) e bidentado (4 centros).

Tabela 30: Energias de interação e das partes isoladas (livre) para as adsorções de CO₂.

Conformação	CO ₂ -ZnO (eV)	CO ₂ (livre) (eV)	ZnO (livre) (eV)	E _b (eV)	E _b (kJ/mol)
Bidentado (zn-zn)	-1162,8498	-30,2498	-1132,2852	-0,3149	-30,4
Monodentado (carbono)	-1162,8169	-30,2509	-1132,2857	-0,2803	-27,1
Monodentado (oxigênio)	-1162,9106	-30,2511	-1132,2859	-0,3736	-36,1
Bidentado (4 centros)	-1163,6777	-27,8575	-1131,0867	-4,7335	-456,8

4.5.1. Conformação em ponte (Zn-Zn)

A conformação em bidentado (Zn-Zn) é apresentada nas Figuras 38-40. Trata-se de um monóxido interagindo pelos dois oxigênios simultaneamente, como pode ser visto pela função de localização eletrônica (Figura 41) e pela diferença de densidade eletrônica (Figura 42). A energia de interação é inferior a 40kJ/mol, tratando-se, portanto, de uma adsorção física. As Tabelas 31 e 32 trazem os dados geométricos (distâncias e ângulos) para essa interação. Analisando pela densidade de estados, pode-se inferir que há uma diminuição da densidade eletrônica π presente no CO₂, tendo também uma leve diminuição do ângulo O-C-O, que sai de 180° (CO₂ gasoso)¹⁰³ e passa para 178,5°. Também é observada uma pequena variação para a ligação, de 1,162 Å¹⁰⁴ para a

molécula livre, para 1,167 Å (média entre 1,165 Å e 1,169 Å) na molécula adsorvida. Isso caracteriza uma adsorção fraca (ou fisiossorção).

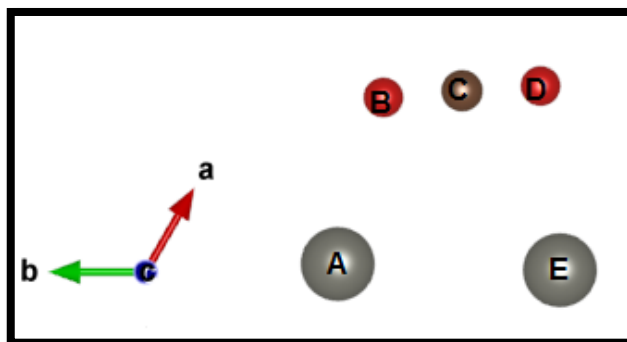


Figura 38: Representação da adsorção do CO₂ em ponte Zn-Zn (visão lateral). Zinco em cinza, oxigênio em vermelho, carbono em marrom.

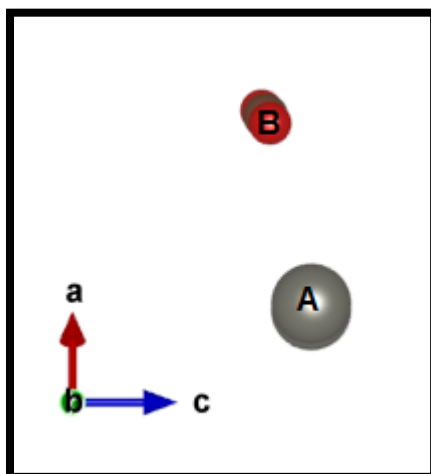


Figura 39: Representação da adsorção do CO₂ em ponte Zn-Zn (visão lateral). Zinco em cinza, oxigênio em vermelho, carbono em marrom.

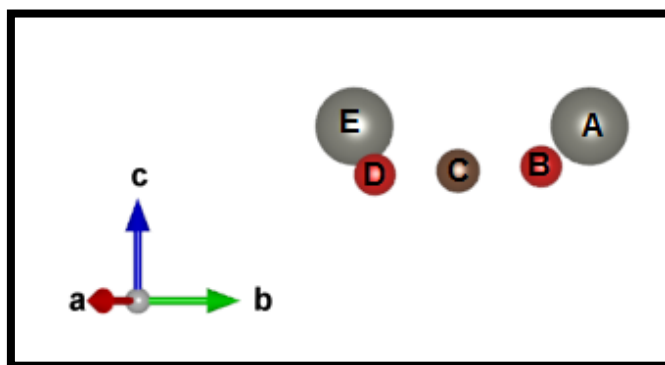


Figura 40: Representação da adsorção de CO₂ em ponte Zn-Zn (visão superior). Zinco em cinza, oxigênio em vermelho, carbono em marrom.

Tabela 31: Valor das distâncias em angstroms.

<i>Distância</i>	<i>Valor (Å)</i>
\overline{AB}	2,613
\overline{BC}	1,169
\overline{CD}	1,165
\overline{DE}	2,817
\overline{AE}	3,286

Tabela 32: Valor dos ângulos e diedros, em graus.

<i>Ângulo</i>	<i>Valor (°)</i>
$E\hat{A}B$	76,6
$B\hat{C}D$	178,5
$C\hat{D}E$	91,9

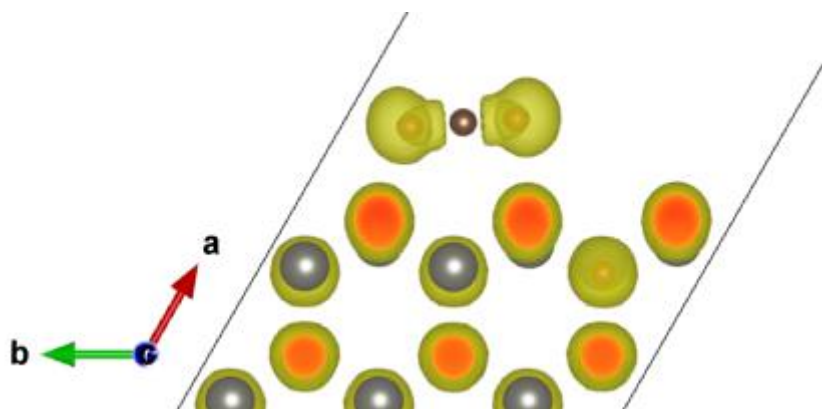


Figura 41: ELF em isosuperfície 0,75 para CO₂ em ponte (Zn-Zn).

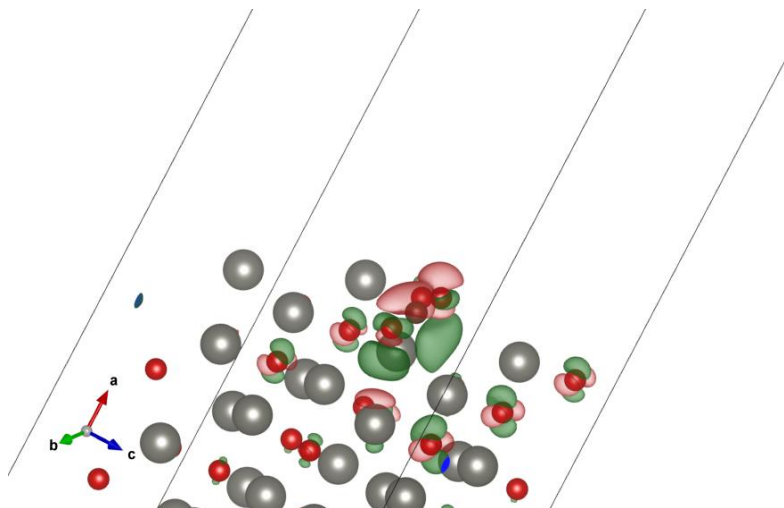


Figura 42: Diferença de densidade eletrônica em isosuperfície 0,0008 para CO₂ em ponte (Zn-Zn). Densidade positiva em verde, negativa em vermelho.

4.5.2. Conformação linear

Os dados da geometria de interação são apresentados nas Tabelas 33 e 34. A conformação linear, também indicada por monodentado (oxigênio), é a adsorção do CO₂ por somente um dos oxigênios. Ela é apresentada nas Figuras 43-45. A análise do ELF (Figura 46) mostra uma variação na localização dos elétrons que interagem com a superfície, mas isso é mais claramente visto pela diferença de densidade eletrônica (Figura 47), onde há uma região positiva entre o oxigênio do CO₂ e o zinco da superfície. Essa interação também é classificada como adsorção física.

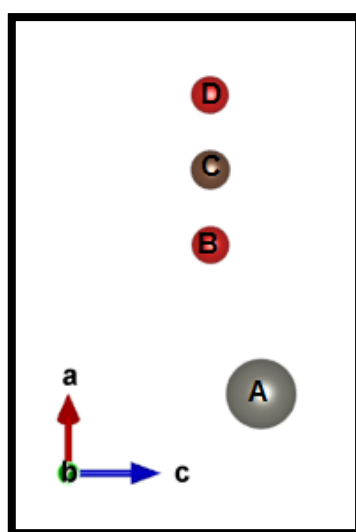


Figura 43: Representação da adsorção de CO₂ linear (visão lateral). Zinco em cinza, oxigênio em vermelho, carbono em marrom.

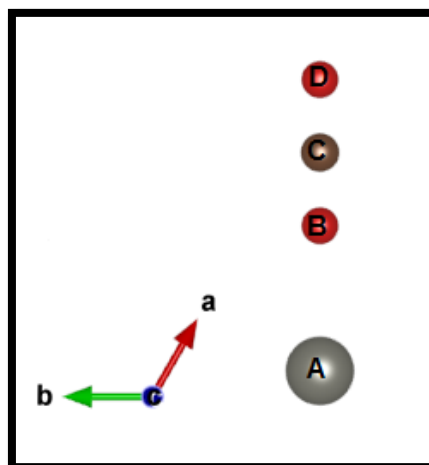


Figura 44: Representação da adsorção de CO₂ linear (visão lateral). Zinco em cinza, oxigênio em vermelho, carbono em marrom.

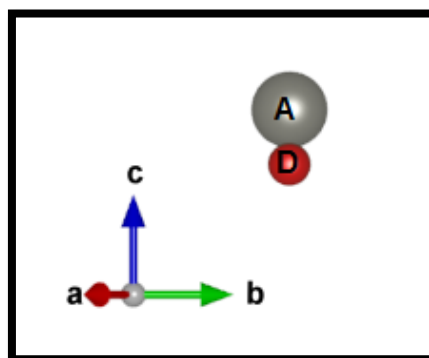


Figura 45: Representação da adsorção de CO₂ linear (visão superior). Zinco em cinza, oxigênio em vermelho, carbono em marrom.

Tabela 33: Valor das distâncias em angstroms.

<i>Distância</i>	<i>Valor (Å)</i>
\overline{AB}	2,441
\overline{BC}	1,168
\overline{CD}	1,162

Tabela 34: Valor dos ângulos e diedros, em graus. Subscrito "s" indica superfície.

<i>Ângulo</i>	<i>Valor (°)</i>
$O_s\hat{A}B$	100,7
$A\hat{B}C$	161,3
$B\hat{C}D$	179,7

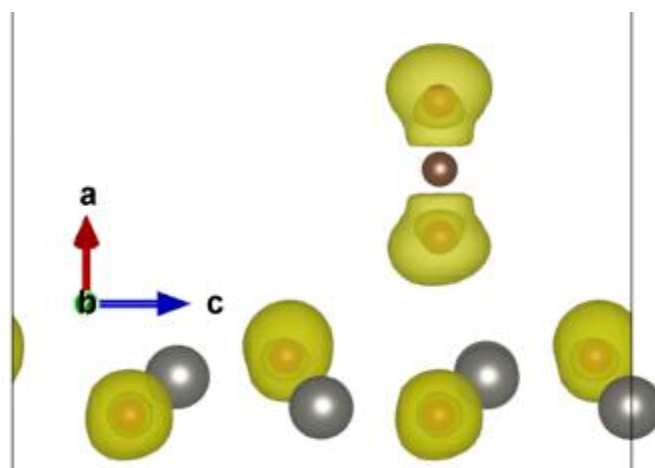


Figura 46: ELF em isosuperfície 0,75 para CO₂ linear.

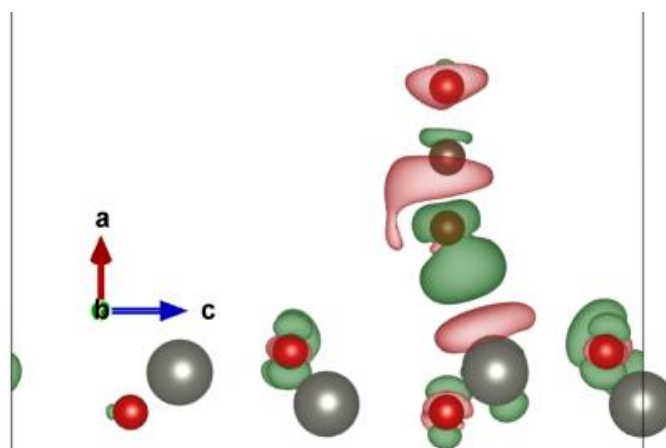


Figura 47: Diferença de densidade eletrônica em isosuperfície 0,008 para CO₂ linear.

Densidade positiva em verde, negativa em vermelho.

4.5.3. Conformação CO₂ (4-centros) – formação de carbonato

A conformação é representada nas Figuras 48 e 49, e seus dados geométricos são apresentados nas Tabelas 35 e 36. Essa conformação é classificada como quimiossorção (ou adsorção química) porque sua energia de interação é superior a 40kJ/mol. Mais precisamente, por apresentar uma energia de interação superior a 450 kJ/mol, ocorre a formação de uma ligação e o pico em infravermelho característico de carbonato pode ser encontrado. Um trabalho teórico de Y. Wang e colaboradores¹⁰⁴ apresenta a mesma conformação, com quase nenhuma diferença nos comprimentos de ligação e ângulos aqui apresentados.

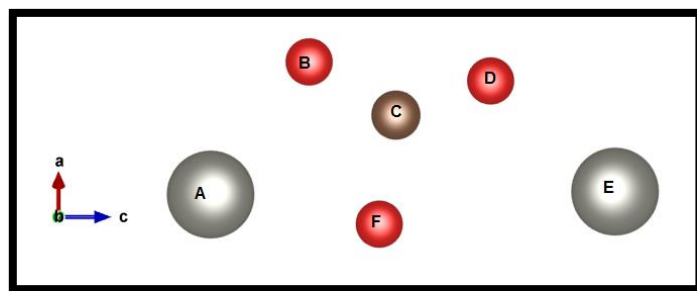


Figura 48: Representação do CO₂ na conformação 4 centros (visão lateral). Zinco em cinza, oxigênio em vermelho, carbono em marrom.

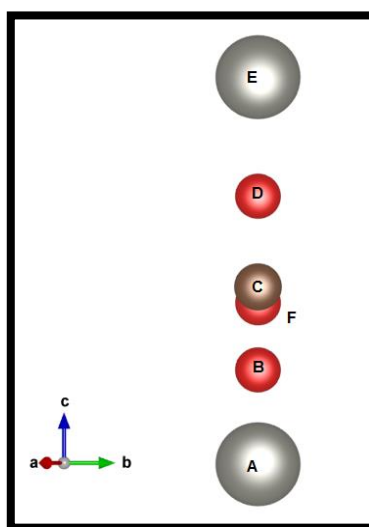


Figura 49: Representação do CO₂ na conformação 4 centros (visão superior). Zinco em cinza, oxigênio em vermelho, carbono em marrom.

Tabela 35: Valor das distâncias em angstroms. Os valores obtidos pela ref. [104] são apresentados para comparação.

<i>Distância</i>	<i>Valor (Å)</i>	<i>Valor (Å)¹⁰⁴</i>
\overline{AB}	2,058	2,07
\overline{BC}	1,269	1,28
\overline{CD}	1,256	1,27
\overline{DE}	2,075	2,11
\overline{FE}	2,969	3,01
\overline{AF}	2,137	2,15

Tabela 36: Valor dos ângulos, em graus. Os valores da ref. [104] são apresentados para comparação. Valores não relatados são indicados por "-".

Ângulo	Valor ($^{\circ}$)	Valor ($^{\circ}$) ¹⁰⁴
$\hat{A}BC$	95,2	-
$\hat{B}CD$	128,7	129
$\hat{C}DE$	118,6	-
$\hat{D}EF$	49,5	-
$\hat{E}FC$	73,5	-
$\hat{F}AB$	63,3	-
$\hat{B}CF$	112,8	112
$\hat{D}CF$	118,5	119

A análise do ELF mostra que a ligação é formada entre o carbono do CO₂ e o oxigênio da superfície (Figuras 50 e 51), mas, curiosamente, é acompanhada por uma diminuição da densidade eletrônica (Figura 52) no interior da molécula de CO₂, que parece ser transferida para os oxigênios do CO₂.

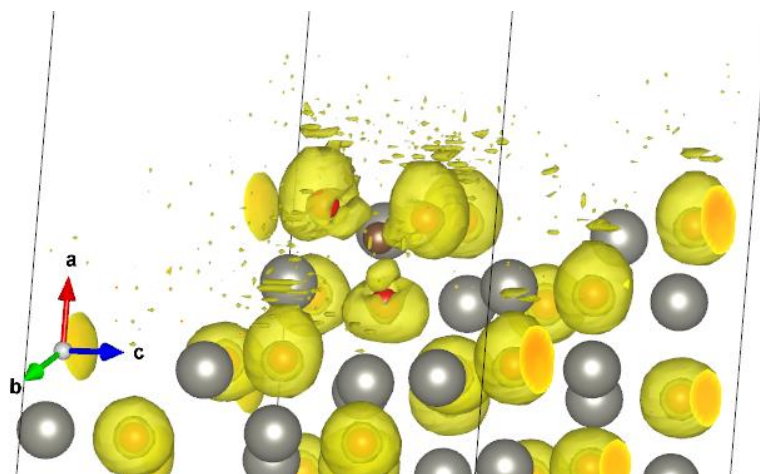


Figura 50: ELF em isosuperfície 0,75 para CO₂ - 4 centros.

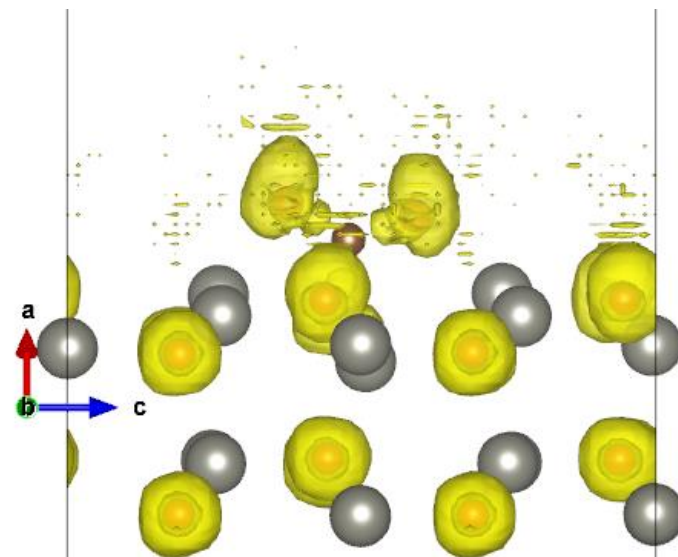


Figura 51: ELF em isosuperfície 0,75 para CO₂ - 4 centros.

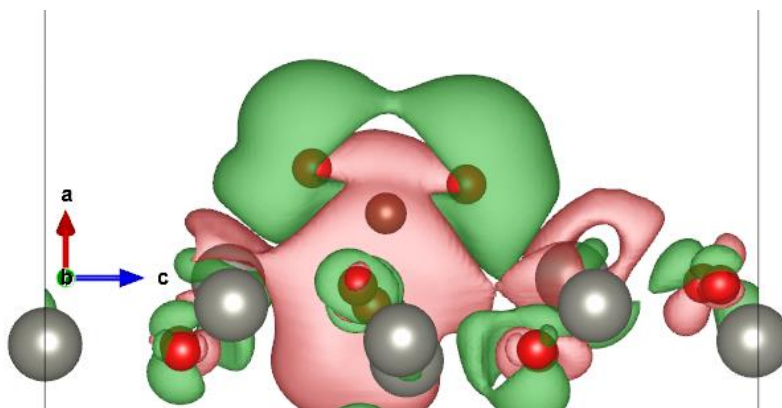


Figura 52: Diferença de densidade eletrônica em isosuperfície 0,0008 para CO₂ - 4 centros.
Densidade positiva em verde, negativa em vermelho.

Capítulo 4

Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho foram realizados estudos da adsorção de possíveis intermediários na hidrogenação direta de CO para metanol. Os cálculos foram realizados com método de ondas planas periódico, através de pseudo-potenciais. Foram analisados diversos fatores, dentre os quais: o comportamento dos funcionais PBE e PW91, a energia de corte, a influência dos pontos K, a energia da superfície, a energia de adsorção, a influência da concentração e dados de constantes espectroscópicas. Foram utilizadas para análise da adsorção, a função de localização de elétrons (ELF), e a diferença de densidade eletrônica.

A adsorção de uma molécula de CO mostrou boa concordância com os valores teóricos e experimentais para ângulos e comprimentos de ligação. A densidade de estados também apresentou boa correlação com os dados de UPS.

A variação da distância de adsorção da molécula de CO também permitiu a determinação das constantes espectroscópicas, sendo esta a primeira vez na literatura, para nosso conhecimento, onde são tratados os dados espectroscópicos da interação Zn-C (CO). Tal estudo foi realizado por meio de *scan* rígido da ligação Zn-C, o que não permite a análise para pontos menores que a distância de otimização do CO (2,13 Å). Um *scan* relaxado seria necessário para determinar interações em pontos menores que 2,13 Å.

O efeito da concentração foi analisado, mostrando diminuição da energia de interação com o aumento da concentração. Isso também pode ser visto pela diminuição da média das frequências referentes ao CO. Esse comportamento está de acordo com o observado experimentalmente para a análise de frequências vibracionais (C≡O) com o aumento da concentração. Demonstrando assim a validade do modelo utilizado.

O estudo adsorção de CO₂ mostrou três diferentes estruturas de adsorção sobre a superfície de zinco. Uma delas, o CO₂ tridentado, foi alvo de um estudos teóricos.

Embora o estudo da adsorção tenha produzido resultados satisfatórios, a determinação dos pontos de adsorção é estática e feita ao adicionarmos

moléculas de CO. Quando essa célula é replicada para formar a superfície, pode-se verificar visualmente que ocorrem estruturas pouco estáveis, como a formação de corredores de CO adsorvidos e corredores vazios. Nesse sentido, talvez uma análise de adsorção utilizando métodos estocásticos seria necessária para corrigir o modelo. Este poderia ser um estudo posterior.

Para determinar como ocorre a reação por CO, em superfície $(10\bar{1}0)$, é necessário determinar as barreiras energéticas envolvidas nos estados de transição. Tais barreiras e os respectivos estados de transição podem ser encontrados por meio de cálculo *Nudged Elastic Band* (NEB), que seriam outro alvo para estudos posteriores.

Vale ainda ressaltar que não houve tempo hábil para um estudo dos mesmos sistemas de adsorção, com a inclusão de cobre, para analisar o efeito deste conhecido componente do catalisador na síntese de metanol. Portanto, esse também é outro tema para estudos futuros, tanto pela via com CO, como a do CO₂.

Referências Bibliográficas

1. IPCC-AR5. <http://www.ipcc.ch/index.htm>.
2. Olah, G. A., Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy. *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44* (18), 2636-2639.
3. Hansen, J. B.; Højlund Nielsen, P. E., Methanol Synthesis. In *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2008.
4. Moezzi, A.; McDonagh, A. M.; Cortie, M. B., Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications. *Chemical Engineering Journal* **2012**, *185–186* (0), 1-22.
5. Klingshirm, C., ZnO: From basics towards applications. *physica status solidi (b)* **2007**, *244* (9), 3027-3073.
6. Nav Bharat Metallic Oxide Industries Pvt. Limited, Applications of zinc oxide. <http://navbharat.co.in/Clients.htm> (accessed 06/02/2014).
7. V.S. Ramachandran, R. M. P., James J. Beaudoin and Ana H. Delgado, *Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials*. Noyes Publications: New York, USA, 2002.
8. Tijm, P. J. A.; Waller, F. J.; Brown, D. M., Methanol technology developments for the new millennium. *Applied Catalysis A: General* **2001**, *221* (1–2), 275-282.
9. Fiedler, E.; Grossmann, G.; Kersebohm, D. B.; Weiss, G.; Witte, C., Methanol. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2000.
10. Kanai, Y.; Watanabe, T.; Fujitani, T.; Saito, M.; Nakamura, J.; Uchijima, T., Evidence for the migration of ZnOx in a Cu/ZnO methanol synthesis catalyst. *Catal Lett* **1994**, *27* (1-2), 67-78.
11. Kanai, Y.; Watanabe, T.; Fujitani, T.; Uchijima, T.; Nakamura, J., The synergy between Cu and ZnO in methanol synthesis catalysts. *Catal Lett* **1996**, *38* (3-4), 157-163.
12. Nakamura, J.; Nakamura, I.; Uchijima, T.; Kanai, Y.; Watanabe, T.; Saito, M.; Fujitani, T., A Surface Science Investigation of Methanol Synthesis over a Zn-Deposited Polycrystalline Cu Surface. *Journal of Catalysis* **1996**, *160* (1), 65-75.
13. Fujitani, T.; Matsuda, T.; Kushida, Y.; Ogihara, S.; Uchijima, T.; Nakamura, J., Creation of the active site for methanol synthesis on a Cu/SiO₂ catalyst. *Catal Lett* **1997**, *49* (3-4), 175-179.
14. Nakamura, I.; Nakano, H.; Fujitani, T.; Uchijima, T.; Nakamura, J., Evidence for a special formate species adsorbed on the Cu–Zn active site for methanol synthesis. *Surface Science* **1998**, *402–404* (0), 92-95.
15. Fujitani, T.; Nakamura, J., The effect of ZnO in methanol synthesis catalysts on Cu dispersion and the specific activity. *Catal Lett* **1998**, *56* (2-3), 119-124.
16. Fujitani, T.; Nakamura, J., The chemical modification seen in the Cu/ZnO methanol synthesis catalysts. *Applied Catalysis A: General* **2000**, *191* (1–2), 111-129.
17. Yoshihara, J.; Campbell, C. T., Methanol Synthesis and Reverse Water–Gas Shift Kinetics over Cu(110) Model Catalysts: Structural Sensitivity. *Journal of Catalysis* **1996**, *161* (2), 776-782.
18. Topsøe, N.-Y.; Topsøe, H., FTIR studies of dynamic surface structural changes in Cu-based methanol synthesis catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1999**, *141* (1–3), 95-105.
19. Ovesen, C. V.; Clausen, B. S.; Schiøtz, J.; Stoltze, P.; Topsøe, H.; Nørskov, J. K., Kinetic Implications of Dynamical Changes in Catalyst Morphology during Methanol Synthesis over Cu/ZnO Catalysts. *Journal of Catalysis* **1997**, *168* (2), 133-142.

20. Hadden, R. A.; Sakakini, B.; Tabatabaei, J.; Waugh, K. C., Adsorption and reaction induced morphological changes of the copper surface of a methanol synthesis catalyst. *Catal Lett* **1997**, *44* (3-4), 145-151.
21. Spencer, M. S., Role of ZnO in methanol synthesis on copper catalysts. *Catal Lett* **1998**, *50* (1-2), 37-40.
22. Burch, R.; Golunski, S. E.; Spencer, M. S., The role of copper and zinc oxide in methanol synthesis catalysts. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1990**, *86* (15), 2683-2691.
23. Burch, R.; Chappell, R. J.; Golunski, S. E., Synergy between copper and zinc oxide during methanol synthesis. Transfer of activating species. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **1989**, *85* (10), 3569-3578.
24. Frost, J. C., Junction effect interactions in methanol synthesis catalysts. *Nature* **1988**, *334* (6183), 577-580.
25. Nakamura, J.; Nakamura, I.; Uchijima, T.; Kanai, Y.; Watanabe, T.; Saito, M.; Fujitani, T., Methanol synthesis over a Zn-deposited copper model catalyst. *Catal Lett* **1995**, *31* (4), 325-331.
26. Nakamura, J.; Uchijima, T.; Kanai, Y.; Fujitani, T., The role of ZnO in Cu/ZnO methanol synthesis catalysts. *Catalysis Today* **1996**, *28* (3), 223-230.
27. Choi, Y.; Futagami, K.; Fujitani, T.; Nakamura, J., The role of ZnO in Cu/ZnO methanol synthesis catalysts — morphology effect or active site model? *Applied Catalysis A: General* **2001**, *208* (1-2), 163-167.
28. Choi, Y.; Futagami, K.; Fujitani, T.; Nakamura, J., The difference in the active sites for CO₂ and CO hydrogenations on Cu/ZnO-based methanol synthesis catalysts. *Catal Lett* **2001**, *73* (1), 27-31.
29. Sano, M.; Adaniya, T.; Fujitani, T.; Nakamura, J., Oxidation of a Zn-deposited Cu(111) surface studied by XPS and STM. *Surface Science* **2002**, *514* (1-3), 261-266.
30. Rothenberg, G., *Catalysis: Concepts and Green Applications*. Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2008.
31. Santiago, M.; Barbera, K.; Ferreira, C.; Curulla-Ferré, D.; Kolb, P.; Pérez-Ramírez, J., By-product co-feeding reveals insights into the role of zinc on methanol synthesis catalysts. *Catalysis Communications* **2012**, *21* (0), 63-67.
32. Zhao, Y.-F.; Rousseau, R.; Li, J.; Mei, D., Theoretical Study of Syngas Hydrogenation to Methanol on the Polar Zn-Terminated ZnO(0001) Surface. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116* (30), 15952-15961.
33. Martin, O.; Perez-Ramirez, J., New and revisited insights into the promotion of methanol synthesis catalysts by CO₂. *Catalysis Science & Technology* **2013**, *3* (12), 3343-3352.
34. Witoon, T.; Permsirivanich, T.; Donphai, W.; Jaree, A.; Chareonpanich, M., CO₂ hydrogenation to methanol over Cu/ZnO nanocatalysts prepared via a chitosan-assisted co-precipitation method. *Fuel Processing Technology* **2013**, *116* (0), 72-78.
35. Yang, Y.; Mims, C. A.; Mei, D. H.; Peden, C. H. F.; Campbell, C. T., Mechanistic studies of methanol synthesis over Cu from CO/CO₂/H₂/H₂O mixtures: The source of C in methanol and the role of water. *Journal of Catalysis* **2013**, *298* (0), 10-17.
36. Sauer, J., Molecular models in ab initio studies of solids and surfaces: from ionic crystals and semiconductors to catalysts. *Chemical Reviews* **1989**, *89* (1), 199-255.
37. Jug, K.; Geudtner, G.; Bredow, T., Theoretical investigations on adsorption at ion crystal surfaces. *Journal of Molecular Catalysis* **1993**, *82* (2-3), 171-194.

38. Sauer, J.; Sierka, M., Combining quantum mechanics and interatomic potential functions in ab initio studies of extended systems. *Journal of Computational Chemistry* **2000**, *21* (16), 1470-1493.
39. Sherwood, P.; de Vries, A. H.; Guest, M. F.; Schreckenbach, G.; Catlow, C. R. A.; French, S. A.; Sokol, A. A.; Bromley, S. T.; Thiel, W.; Turner, A. J.; Billeter, S.; Terstegen, F.; Thiel, S.; Kendrick, J.; Rogers, S. C.; Casci, J.; Watson, M.; King, F.; Karlsen, E.; Sjøvoll, M.; Fahmi, A.; Schäfer, A.; Lennartz, C., QUASI: A general purpose implementation of the QM/MM approach and its application to problems in catalysis. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **2003**, *632* (1-3), 1-28.
40. Kohn, W.; Sham, L. J., Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review* **1965**, *140* (4A), A1133-A1138.
41. (a) Ruuska, H.; Pakkanen, T. A.; Rowley, R. L., MP2 Study on Water Adsorption on Cluster Models of Cu(111). *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108* (8), 2614-2619; (b) Karttunen, A. J.; Pakkanen, T. A., MP2 Study on Adsorption of Hydrated Na⁺ and Au⁺ Cations on the Au(111) Surface. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110* (51), 25926-25930.
42. Perkins, P. G.; Stewart, J. J. P., Cluster model for solids. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics* **1980**, *76* (0), 520-533.
43. Lü, X.; Xu, X.; Wang, N.; Zhang, Q.; Ehara, M.; Nakatsuji, H., Cluster modeling of metal oxides: how to cut out a cluster? *Chemical Physics Letters* **1998**, *291* (3-4), 445-452.
44. Xu, X.; Nakatsuji, H.; Lu, X.; Ehara, M.; Cai, Y.; Wang, N. Q.; Zhang, Q. E., Cluster modeling of metal oxides: case study of MgO and the CO/MgO adsorption system. *Theor Chem Acc* **1999**, *102* (1-6), 170-179.
45. Müller, C.; Freysoldt, C.; Baudin, M.; Hermansson, K., An ab initio study of CO adsorption on ceria(100). *Chemical Physics* **2005**, *318* (3), 180-190.
46. Nygren, M. A.; Pettersson, L. G. M.; Barandiarán, Z.; Seijo, L., Bonding between CO and the MgO(001) surface: A modified picture. *The Journal of Chemical Physics* **1994**, *100* (3), 2010-2018.
47. Pisani, C.; Corà, F.; Nada, R.; Orlando, R., Hartree-Fock perturbed-cluster treatment of local defects in crystals: I. The EMBED program: general features. *Computer Physics Communications* **1994**, *82* (2-3), 139-156.
48. López-Moraza, S.; Pascual, J. L.; Barandiarán, Z., Ab initio model potential embedded-cluster study of V²⁺-doped fluoroperovskites: Effects of different hosts on the local distortion and electronic structure of 4T_{2g}-4A_{2g} laser levels. *The Journal of Chemical Physics* **1995**, *103* (6), 2117-2125.
49. Mejías, J. A.; Fernández Sanz, J., Compact model potentials for abinitio embedded cluster calculations. Part I. Basic formulation. *The Journal of Chemical Physics* **1995**, *102* (1), 327-336.
50. Minot, C.; Markovits, A., Introduction to theoretical approaches to chemisorption. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **1998**, *424* (1-2), 119-134.
51. Griffiths, D. J., *Introduction to Quantum Mechanics*. Prentice Hall: Upper Saddle River, New Jersey, 1995.
52. J. N. Murrel, S. C., S. C. Farantos, P. Huxley, A. J. C. Varandas, *Molecular Potential Energy Functions*. Wiley: Chinchester, UK, 1984.
53. John P. Lowe, K. A. P., *Quantum Chemistry*. 3 ed.; Elsevier Academic Press: Oxford, UK, 2006.
54. Leach, A., *Molecular Modelling: Principles and Applications (2nd Edition)*. Prentice Hall: 2001.

55. Levine, I. N., *Quantum Chemistry*. 6 ed.; Pearson Prentice Hall: Upper Saddle River, NJ, 2009.
56. Max Born, J. R. O., Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik* **1927**, 389 (20), 457-484.
57. Schwarz, W. H. E., An Introduction to Relativistic Quantum Chemistry. In *Relativistic Methods for Chemists*, Barysz, M.; Ishikawa, Y., Eds. Springer Netherlands: 2010; Vol. 10, pp 1-62.
58. Hohenberg, P.; Kohn, W., Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review* **1964**, 136 (3B), B864-B871.
59. Perdew, J. P.; Yue, W., Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Physical Review B* **1986**, 33 (12), 8800-8802.
60. Perdew, J. P.; Chevary, J. A.; Vosko, S. H.; Jackson, K. A.; Pederson, M. R.; Singh, D. J.; Fiolhais, C., Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B* **1992**, 46 (11), 6671-6687.
61. Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M., Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters* **1996**, 77 (18), 3865-3868.
62. Vanderbilt, D., Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B* **1990**, 41 (11), 7892-7895.
63. Blöchl, P. E., Projector augmented-wave method. *Physical Review B* **1994**, 50 (24), 17953-17979.
64. Orita, H.; Itoh, N.; Inada, Y., All electron scalar relativistic calculations on adsorption of CO on Pt(111) with full-geometry optimization: a correct estimation for CO site-preference. *Chemical Physics Letters* **2004**, 384 (4-6), 271-276.
65. Light, J. C.; Hamilton, I. P.; Lill, J. V., Generalized discrete variable approximation in quantum mechanics. *The Journal of Chemical Physics* **1985**, 82 (3), 1400-1409.
66. Powell, M. J. D., An efficient method for finding the minimum of a function of several variables without calculating derivatives. *The Computer Journal* **1964**, 7 (2), 155-162.
67. Paura, E. N. C.; da Cunha, W. F.; de Oliveira Neto, P. H.; e Silva, G. M.; Martins, J. B. L.; Gargano, R., Vibrational and Electronic Structure Analysis of a Carbon Dioxide Interaction with Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry A* **2013**, 117 (13), 2854-2861.
68. Kresse, G.; Hafner, J., Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Physical Review B* **1993**, 47 (1), 558-561.
69. Kresse, G.; Hafner, J., Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium. *Physical Review B* **1994**, 49 (20), 14251-14269.
70. Kresse, G.; Furthmüller, J., Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science* **1996**, 6 (1), 15-50.
71. Kresse, G.; Furthmüller, J., Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B* **1996**, 54 (16), 11169-11186.
72. Kresse, G.; Joubert, D., From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B* **1999**, 59 (3), 1758-1775.
73. Perdew, J. P.; Chevary, J. A.; Vosko, S. H.; Jackson, K. A.; Pederson, M. R.; Singh, D. J.; Fiolhais, C., Erratum: Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications

of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B* **1993**, 48 (7), 4978-4978.

74. Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M., Generalized Gradient Approximation Made Simple [Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)]. *Physical Review Letters* **1997**, 78 (7), 1396-1396.

75. Xu, Y.-N.; Ching, W. Y., Electronic, optical, and structural properties of some wurtzite crystals. *Physical Review B* **1993**, 48 (7), 4335-4351.

76. Farias, S. S.; Longo, E.; Gargano, R.; Martins, J. L., CO₂ adsorption on polar surfaces of ZnO. *J Mol Model* **2013**, 19 (5), 2069-2078.

77. Hu, H.; Lv, Z.; Cui, S.; Zhang, G., Theoretical study of ZnO(10-10) and M/ZnO(10-10) (M=Cu, Ag and Au) surfaces with DFT approach. *Chemical Physics Letters* **2011**, 510 (1-3), 99-103.

78. Bendavid, L. I.; Carter, E. A., First principles study of bonding, adhesion, and electronic structure at the Cu₂O(111)/ZnO interface. *Surface Science* **2013**, 618 (0), 62-71.

79. Hubbard, J., Electron Correlations in Narrow Energy Bands. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **1963**, 276 (1365), 238-257.

80. Schröer, P.; Krüger, P.; Pollmann, J., Self-consistent electronic-structure calculations of the (101⁻0) surfaces of the wurtzite compounds ZnO and CdS. *Physical Review B* **1994**, 49 (24), 17092-17101.

81. Meyer, B.; Marx, D., Density-functional study of the structure and stability of ZnO surfaces. *Physical Review B* **2003**, 67 (3), 035403.

82. Wander, A.; Harrison, N. M., An ab initio study of ZnO(101⁰). *Surface Science* **2000**, 457 (1-2), L342-L346.

83. Jaffe, J. E.; Harrison, N. M.; Hess, A. C., Ab initio study of ZnO (101⁻0) surface relaxation. *Physical Review B* **1994**, 49 (16), 11153-11158.

84. Wang, Y. R.; Duke, C. B., Surface reconstructions of ZnO cleavage faces. *Surface Science* **1987**, 192 (2-3), 309-322.

85. Duke, C. B.; Meyer, R. J.; Paton, A.; Mark, P., Calculation of low-energy-electron-diffraction intensities from ZnO(10-10). II. Influence of calculational procedure, model potential, and second-layer structural distortions. *Physical Review B* **1978**, 18 (8), 4225-4240.

86. Liu, H.; Ding, Y.; Somayazulu, M.; Qian, J.; Shu, J.; Häusermann, D.; Mao, H.-k., Rietveld refinement study of the pressure dependence of the internal structural parameter *u* in the wurtzite phase of ZnO. *Physical Review B* **2005**, 71 (21), 212103.

87. Kisi, E. H.; Elcombe, M. M., *u* parameters for the wurtzite structure of ZnS and ZnO using powder neutron diffraction. *Acta Crystallographica Section C* **1989**, 45 (12), 1867-1870.

88. Gerward, L.; Olsen, J. S., The High-Pressure Phase of Zincite. *Journal of Synchrotron Radiation* **1995**, 2 (5), 233-235.

89. Desgreniers, S., High-density phases of ZnO: Structural and compressive parameters. *Physical Review B* **1998**, 58 (21), 14102-14105.

90. Gay, R. R.; Nodine, M. H.; Henrich, V. E.; Zeiger, H. J.; Solomon, E. I., Photoelectron study of the interaction of carbon monoxide with zinc oxide. *Journal of the American Chemical Society* **1980**, 102 (22), 6752-6761.

91. Solomon, E. I.; Jones, P. M.; May, J. A., Electronic structures of active sites on metal oxide surfaces: definition of the copper-zinc oxide methanol synthesis catalyst by photoelectron spectroscopy. *Chemical Reviews* **1993**, 93 (8), 2623-2644.

92. Sayers, M. J.; McClellan, M. R.; Gay, R. R.; Solomon, E. I.; McFeely, F. R., Angle-resolved photoemission investigation of the bonding geometry of CO to ZnO(10-10). *Chemical Physics Letters* **1980**, *75* (3), 575-578.
93. Lopes Martins, J. B.; Longo, E.; Rodríguez Salmon, O. D.; Espinoza, V. A. A.; Taft, C. A., The interaction of H₂, CO, CO₂, H₂O and NH₃ on ZnO surfaces: an Oniom Study. *Chemical Physics Letters* **2004**, *400* (4-6), 481-486.
94. Wöll, C., The chemistry and physics of zinc oxide surfaces. *Progress in Surface Science* **2007**, *82* (2-3), 55-120.
95. Casarin, M.; Maccato, C.; Vittadini, A., A theoretical investigation of the relaxation effects induced on the ZnO(10 $\bar{1}$ 0) surface by the chemisorption of H₂ and CO. *Applied Surface Science* **1999**, *142* (1-4), 192-195.
96. Scarano, D.; Spoto, G.; Bordiga, S.; Zecchina, A.; Lamberti, C., Lateral interactions in CO adlayers on prismatic ZnO faces: a FTIR and HRTEM study. *Surface Science* **1992**, *276* (1-3), 281-298.
97. Chuasiripattana, K.; Warschkow, O.; Delley, B.; Stampfl, C., Reaction intermediates of methanol synthesis and the water-gas-shift reaction on the ZnO(0001) surface. *Surface Science* **2010**, *604* (19-20), 1742-1751.
98. Zuo, Z.-J.; Han, P.-D.; Li, Z.; Hu, J.-S.; Huang, W., Can methanol be synthesized from CO by direct hydrogenation over Cu/ZnO catalysts? *Applied Surface Science* **2012**, *261* (0), 640-646.
99. Jones, P. M.; May, J. A.; Reitz, J. B.; Solomon, E. I., Photoelectron Spectroscopic and Electronic Structure Studies of CH₂O Bonding and Reactivity on ZnO Surfaces: Steps in the Methanol Synthesis Reaction. *Inorganic Chemistry* **2004**, *43* (11), 3349-3370.
100. Yang, Y.; Evans, J.; Rodriguez, J. A.; White, M. G.; Liu, P., Fundamental studies of methanol synthesis from CO₂ hydrogenation on Cu(111), Cu clusters, and Cu/ZnO(000[1 with combining macron]). *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12* (33), 9909-9917.
101. Waugh, K. C., Methanol Synthesis. *Catal Lett* **2012**, *142* (10), 1153-1166.
102. NIST Listing of experimental geometry data for CH₃OH (Methyl alcohol). <http://cccbdb.nist.gov/> (accessed 19/02/2014).
103. Herzberg, G., *Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules*. Van Nostrand, New York, 1966.
104. Wang, Y.; Kováčik, R.; Meyer, B.; Kotsis, K.; Stodt, D.; Staemmler, V.; Qiu, H.; Traeger, F.; Langenberg, D.; Muhler, M.; Wöll, C., CO₂ Activation by ZnO through the Formation of an Unusual Tridentate Surface Carbonate. *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46* (29), 5624-5627.

Anexo

Material suplementar presente no CD

O CD contém os seguintes vídeos:

- 1) video01.avi:
 - a. Vídeo com o DOS total calculado para a adsorção.
- 2) video02.avi:
 - a. Vídeo com o DOS “s” projetado para o carbono.
- 3) video03.avi:
 - a. Vídeo com o DOS “p” projetado para o carbono.
- 4) video04.avi:
 - a. Vídeo com o DOS “s” projetado para o zinco que sofre adsorção (em azul) de CO contra um zinco da superfície sem adsorção (em vermelho).
- 5) video05.avi:
 - a. Vídeo com o DOS “p” projetado para o zinco que sofre adsorção (em azul) de CO contra um zinco da superfície sem adsorção (em vermelho).
- 6) video06.avi:
 - a. Vídeo com o DOS “d” projetado para o zinco que sofre adsorção (em azul) de CO contra um zinco da superfície sem adsorção (em vermelho).
- 7) video07.avi:
 - a. Vídeo com o DOS “p” projetado para os átomos de carbono (em azul) e oxigênio (em vermelho).