UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

Priscilla Felício Sousa

Estudos *ab initio* das propriedades estruturais,
energéticas e eletrônicas de clusters de óxidos mistos de
 $\text{Ce}_{15-n}\text{Zr}_n\text{O}_{30}$, ($n = 0-15$)

São Carlos

2017

Priscilla Felício Sousa

**Estudos *ab initio* das propriedades estruturais,
energéticas e eletrônicas de clusters de óxidos mistos de
 $\text{Ce}_{15-n}\text{Zr}_n\text{O}_{30}$, ($n = 0-15$)**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências no Programa Química.

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Juarez Lopes Ferreira da Silva

**São Carlos
2017**

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Assinatura: *Priscilla Felício Sousa*
Data: 17/11/2017

Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC

Sousa, Priscilla Felício

Estudo ab initio das propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas de clusters de óxidos mistos de $\text{Ce}_{15-n}\text{Zr}_n\text{O}_{30}$, ($n = 0 - 15$) / Priscilla Felício Sousa. — São Carlos, 2017.

83 f.

Dissertação (Mestrado em Físico-Química) — Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2017.

Edição revisada

Orientador: Prof. Dr. Juarez Lopes Ferreira da Silva

1. Clusters. 2. Óxido de cério. 3. Óxido de zircônio. 4. Óxidos mistos. 5. DFT.
I. Título.

*Referências Bibliográficas
conferidas pelo SBI/IQSC*

Priscilla Felício Sousa

**Estudos *ab initio* das propriedades estruturais,
energéticas e eletrônicas de clusters de óxidos mistos de
 $\text{Ce}_{15-n}\text{Zr}_n\text{O}_{30}$, ($n = 0-15$)**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências no Programa Química.

Data de defesa: 10 de outubro de 2017.

Comissão Julgadora:

Juarez Lopes Ferreira da Silva
Orientador

Elisabete Moreira Assaf

Gustavo Troiano Feliciano

Matheus Paes Lima

**São Carlos
2017**

*"Aos meus pais, Tatiana e Renato e
aos meus irmãos Renato M., Matheus e Diana"*

Agradecimentos

Agradeço a todos que me acompanharam, nessa trajetória e contribuíram para a minha formação e a realização dessa dissertação.

Agradeço imensamente o meu orientador Juarez Lopes Ferreira da Silva, por proporcionar todo suporte necessário para o desenvolvimento desse trabalho e principalmente pelo conhecimento compartilhado durante esses anos.

Agradeço a todos membros do Grupo de Teoria Quântica de Nanomateriais, que me auxiliaram nessa jornada, tanto os aqueles que ainda são membros do grupo quanto os que já não estão presentes. Quero agradecer em especial aqueles que me auxiliaram inicialmente Anderson Silva Chaves, Douglas Godoy de Sousa, Israel Rosalino e Rafael L. H. Freire e aqueles que me acompanharam até o fim dessa dissertação Larissa Zibordi Besse, Stella Granatto Justo, Yohanna Seminóvski Pérez, Johnatan Mucelini agradeço de coração toda ajuda. Agradeço às amizades construídas nas disciplinas, especialmente ao Wilner Valenzuela Barrientos que me ajudou muito no início, muito obrigada!

Agradeço meus pais Tatiana Priscilla Felício e Renato José de Sousa, que fizeram do possível ao impossível para que eu conseguisse chegar aqui hoje, além de todo amor e dedicação. Agradeço aos meus irmãos Renato Miguel F. de Sousa e Matheus F. de Sousa, por me apoiarem e incentivarem, também agradeço a minha irmã de coração Diana de Almeida Alves, por aguentar as minhas lamentações e ausências, mesmo assim se manter ao meu lado. Agradeço meu namorado Gabriel Mastrange Pugin, por todo companheirismo, cumplicidade e amor ao longo desse mestrado.

Agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pela bolsa e apoio financeiro. Agradeço o Instituto de Química de São Carlos, pela infraestrutura e também o Centro de Tecnologia da Informação de São Carlos, por hospedar o cluster de computadores do nosso grupo.

"Qui voit de haut, voit bien; qui voit de loin, voit juste."

Victor Hugo.

RESUMO

Sousa, P. F. **Estudos *ab initio* das propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas de clusters de óxidos mistos de $\text{Ce}_{15-n}\text{Zr}_n\text{O}_{30}$, ($n = 0-15$).** 2017. 83p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

Partículas nanométricas de óxidos têm despertado um grande interesse devido a ampla gama de aplicações, por exemplo em catálise, óptica, sensores de gases, semicondutores, entre outros. Por isso, há vários estudos para uma grande variedade de óxidos com composição MO_2 , em função do tamanho e terminação da superfície. Também existe um grande interesse no estudo de óxidos mistos devido a possibilidade de combinar dois ou mais óxidos em escala nanométrica, com objetivo de controlar as propriedades físicas e químicas em função da composição. Neste trabalho, utilizou-se os metais Ce e Zr, uma vez que os óxidos desses elementos têm um grande potencial de aplicação na indústria como em células combustíveis, reações catalíticas entre outros. Os óxidos mistos $\text{Ce}_{m-n}\text{Zr}_n\text{O}_{2m}$ possuem a capacidade de armazenar ou liberar oxigênio ao longo de reações químicas, e portanto, são largamente empregados em catalisadores de três-vias na indústria automobilística. Neste estudo foi empregada a teoria do funcional da densidade (DFT) com o funcional de troca-correlação proposto por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE). Investigou-se as propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas dos clusters puros e então, selecionou-se quatro estruturas, as quais foram aplicadas na construção dos clusters de óxidos mistos de céria-zircônia. Por meio dos estudos de eletronegatividade de Mulliken, verificou-se que os clusters de zircônia apresentam uma tendência maior em atrair elétrons, quando comparados aos clusters de céria. Observou-se também que as estruturas de mais baixa energia de céria e zircônia apresentam diferentes números de coordenação (CN), no caso 4 e 3 NNN (vizinhos mais próximos), respectivamente. Isso se deve ao fato de tais estruturas não serem esféricas e também aos diferentes tamanhos atômicos de Ce e Zr. Além disso, notou-se que há uma maior compactação dos clusters de menor energia se comparados aos de maior energia, tanto para o céria quanto para zircônia, obteve-se os seguintes valores de diâmetro 1 nm e 2 nm para essa variação da energia relativa. Com esses resultados tem-se que há uma propensão dos clusters mistos, manterem propriedades semelhantes dos cluster puros, devido a similaridade entre o comportamento das estruturas de céria e da zircônia, os quais foram os agentes geradores dos clusters mistos. Observou-se que as propriedades estruturais dos cluster puros como CN, d_{av} , σ e raio, mantiveram-se com a mesmas tendências nos clusters mistos. Para a obtenção do cluster mais estável analisou-se a energia de formação dos sistemas, sendo que a configuração mais favorável de ser formada é a $\text{Ce}_{0,27}\text{Zr}_{0,73}\text{O}_2$, a qual considerou-se a estrutura pGMC representativa das configurações estudadas. Levando-se em consideração os resultados obtidos, na análise de formação dos

clusters mistos delimitou-se a região de maior probabilidade de formação de clusters mistos estáveis entre 25 % a 60 %, de cério na composição.

Palavras-chave: Clusters; Céria; Zircônia; Céria-zircônia; Óxidos mistos; Teoria do funcional da densidade.

ABSTRACT

Sousa, P. F. ***Ab initio* study of the structural, energetic and electronic properties of mixed oxides clusters $\text{Ce}_{15-n}\text{Zr}_n\text{O}_{30}$, ($n = 0-15$).** 2017. 83p.
Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

Oxide nanomaterials have aroused great interest due to their application in several fields, such as in catalysis, optics, gas sensors, semiconductors, among others. Therefore, there are several studies for a wide variety of oxides with composition, and MO_2 , depending on the size and surface termination. There is also great interest in the study of mixed oxides due to the possibility of combining two or more oxides on a nanometric scale, in order to control their physical and chemical properties. In this work the metals Ce and Zr were used, since the oxides of these elements have a promising application in the industry as in fuel cells, catalytic reactions among others. The mixed oxides $\text{Ce}_{m-n}\text{Zr}_n\text{O}_{2m}$ present the ability to store or release oxygen during chemical reactions and therefore are widely used in three-way catalysts in the automotive industry. In this study, we used density functional theory (DFT) with PBE for the exchange-correlation functional. To investigate the structural, electronic and energetic properties of clusters, four selected structures were applied to build up the mixed ceria-zirconia oxides. Through the Mulliken electronegativity studies, it was found that zirconia clusters have a greater tendency to attract electrons, than the ceria clusters. Also observed that the lowest energy structures of ceria and zirconia have different coordination numbers, 4 and 3 NNN (Number of Nearest Neighbours), respectively. This is due to the fact that such structures are not spherical and have different atomic sizes. In addition, it was noted that there is a higher compaction of the clusters of lower energy compared to higher energy, for both ceria and zirconia, it was obtained the following values of diameter 1 nm and 2 nm for this variation of relative energy change. These results show that there is a trend in which mixed clusters have similar properties of the pure cluster, due to the similarity between the behavior of the structures of ceria and zirconia, which were the generating agents of the mixed clusters. It was observed that the structural properties of the pure clusters like CN, d_{av} , σ and cluster radii, remained with the same trends in the mixed clusters. To obtain the most stable clusters we analyzed the formation energy of the systems, the most favorable configuration to be obtained is $\text{Ce}_{0,27}\text{Zr}_{0,73}\text{O}_2$, which was considered the representative pGMC structure of the studied configurations. Taking into consideration the results, obtained in the analysis of the formation of the mixed clusters, delimited the higher probability of formation of mixed stable clusters between 25 % to 60 %, of cerium in composition.

Keywords: Clusters; Ceria; Zirconia; Ceria-zirconia; Mixed oxide; Density functional theory.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Representação da divisão nanométrica, proposta por Castleman e Jena, ¹ que foi adotada neste estudo.	21
Figura 2 – Ciclo auto-consistente	34
Figura 3 – Arquivo de entrada, <i>control.in</i> da configuração $\text{Ce}_{0,93}\text{Zr}_{0,07}\text{O}_2$, com os <i>inputs</i> empregados no cálculo, e a função base utilizada no átomo de O, que é do tipo <i>light tier2</i> , as demais funções base do tipo <i>light tier</i> , estão comentadas, mas permanecem no <i>control.in</i> . As demais funções base para os átomos de Ce e Zr, não foram demonstradas nessa figura, mas são descritas no <i>control.in</i> , do mesmo modo, do átomo de oxigênio. . .	39
Figura 4 – Átomos de cério, zircônio e oxigênio, é seus respectivos raios atômicos e suas distribuições eletrônicas.	43
Figura 5 – Configurações estruturais de mais baixa energia para os clusters $\text{Ce}_{15}\text{O}_{30}$ e $\text{Zr}_{15}\text{O}_{30}$. As energias totais relativas em relação a configuração de menor energia, pGMC, estão indicadas abaixo de cada estrutura. Os átomos de Ce, Zr, e O estão indicados por esferas amarelas (Raio = 1,82 Å) verdes (Raio = 1,62 Å), e vermelhas (Raio = 0,74 Å), respectivamente.	47
Figura 6 – Propriedades dos óxidos de zircônio e de cério, os gráficos estão dispostos da seguinte maneira primeiro gráfico óxido de cério e segundo óxido de zircônio e suas propriedades energéticas e estruturais I. Energia relativa, das estruturas em meV/f.u.; II. Valores médios do número de coordenação em número de vizinhos mais próximos em NNN; III. Distância média das ligações, em Å; IV. Parâmetro de ordem química das ligações e V. Raio médio do cluster em Å.	49
Figura 7 – Ilustração de como são realizados as análises estruturais presentes nessa seção, sendo que na ampliação de uma parte de cluster ilustrativo, foram representados as análises de distância média (d_{av}), número de coordenação (CN) e o raio médio (R_{av}) representado no cluster.	50

Figura 8 – Cluster putativos para as quatro configurações estudadas. Sendo duas estruturas putativas calculadas para o cério e o zircônio e duas simétricas fluorita e monoclinica.	52
Figura 9 – Construção dos clusters mistos a partir dos clusters iniciais. Realizou-se a construção dos clusters de óxidos mistos, substituindo a quantidade de átomos de uma espécie pela outra dependendo da quantidade de átomos de uma determinada especie, esta ilustrado como foi feito tal procedimento para configuração $\text{Ce}_{0,93}\text{Zr}_{0,07}\text{O}_2$, sendo que só foram selecionadas algumas estruturas aleatórias.	53
Figura 10 – Energia relativa dos cluster mistos, os triângulo vermelhos representam a energia dos clusters pGMC das quatorze configurações.	55
Figura 11 – Clusters mistos de céria-zircônia, dispostas da configuração com 1 átomo de Ce a 14 átomos Ce, sendo ilustradas apenas as estruturas pGMC de cada configuração. Os átomos de Ce, Zr, e O estão indicados por esferas amarelas, verdes e vermelhas, respectivamente.	56
Figura 12 – Entalpia de formação, das energias dos cluster putativos representados pelos losangos vermelhos e a linha azul é a interpolação das energias dos clusters putativos.	57
Figura 13 – Distância média das ligações por espécie para às diferentes configurações, número de coordenação total e por espécie para cada configuração. . .	59
Figura 14 – Parâmetro de ordem química, onde os triângulos pretos representam os cluster com diferentes energias e os triângulos vermelhos representam os clusters putativos.	61
Figura 15 – Raio médio dos clusters, onde os triângulos pretos representam os cluster com diferentes energias e os triângulos vermelhos representam os clusters putativos	62
Figura 16 – Densidade de estados dos clusters putativos dos óxidos puros e mistos das estruturas pGMC, dispostas do $\text{Zr}_{15}\text{O}_{30}$ a $\text{Ce}_{15}\text{O}_{30}$	65
Figura 17 – Frequência vibracional dos clusters puros e mistos, sendo que as configurações putativas para os clusters mistos e os puros, foram representados os clusters pGMC e o simétrico empregados nas construção dos clusters mistos.	67
Figura 18 – Cálculos de convergência dos átomos livre de cério, zircônio e oxigênio para as 6 diferentes funções de base <i>light tier1</i> - (<i>L1</i>), <i>light tier2</i> - (<i>L2</i>), <i>light tier3</i> - (<i>L3</i>), <i>tight tier1</i> - (<i>T1</i>), <i>tight tier2</i> - (<i>T2</i>) e <i>tight tier3</i> - (<i>T3</i>).	81
Figura 19 – Testes de convergência dos clusters de céria e zircônio, para as funções base <i>light tier1</i> - (<i>L1</i>), <i>light tier2</i> - (<i>L2</i>), <i>light tier3</i> - (<i>L3</i>), <i>tight tier1</i> - (<i>T1</i>) e <i>tight tier2</i> - (<i>T2</i>), sendo três configurações aleatórias dos clusters de céria e zircônia.	82

Figura 20 – Testes de convergência dos clusters de céria e zircônio, para as funções
 base *light tier1* - (*L1*), *light tier2* - (*L2*), *light tier3* - (*L3*), *tight tier1* -
 (*T1*) e *tight tier2* - (*T2*), sendo três configurações aleatórias dos clusters
 de céria e zircônia. 83

Lista de tabelas

Tabela 1	–	Arquivo de entrada da configuração $\text{Ce}_{0,93}\text{Zr}_{0,07}\text{O}_2$, <i>geometry.in</i> , a qual possui 45 átomos e três espécies, sendo eles cério, zircônio e oxigênio.	40
Tabela 2	–	Átomos livres de Ce, Zr e O suas respectivas propriedades, calculadas teoricamente usando o funcional de troca e correlação PBE, comparando com os dados experimentais presentes na literatura, a eletronegatividade de Mulliken (χ_M), potencial de ionização (IP), a afinidade eletrônica (EA) e (Δ) os valores de desvio percentual em relação aos valores experimentais. ²⁻⁸	44
Tabela 3	–	Definição dos valores x , conforme a porcentagem de elementos no cluster.	53
Tabela 4	–	Transferência de cargas de Hirshfeld, para os clusters puros e mistos das estruturas pGMC.	63

Lista de abreviaturas e siglas

DFT	<i>Density Functional Theory</i> - Teoria do funcional da densidade.
FHI-aims	<i>Fritz Haber Institute - ab initio molecular simulations.</i>
WGS	<i>Water-gas shift</i> - Mudança do vapor de água .
OSC	<i>Oxygen storage capacity</i> - Capacidade de armazenagem de oxigênio.
TWCs	<i>Three way catalyst</i> - Catalisadores de três vias.
TGA	<i>Tree Growth Algorithm</i> - Algoritmo de crescimento em árvore.
BO	Born-Oppenheimer.
HK	Hohenberg-Kohn.
KS	Kohn-Sham.
LDA	<i>Local Density Approximation</i> - Aproximação da densidade local.
GGA	<i>Generalized Gradient Approximation</i> - Aproximação do gradiente generalizado.
PW91	Funcional de troca e correlação Perdew-Wang 91.
PBE	Funcional de troca e correlação na aproximação do gradiente generalizado proposto por John P. Perdew, Kieron Burke e Matthias Ernzerhof.
NAO	<i>Numerical Atomic-centred Orbitals</i> - Orbitais numéricos centrados no átomo.
SCF	<i>Self-Consistent Field</i> - Campo autoconsistente.
VASP	<i>Vienna ab initio Simulation Package.</i>
EA	<i>Electron Affinity</i> - Afinidade eletrônica.

IP	<i>Ionization Potential</i> - Potencial de ionização.
CN	<i>Coordenation number</i> - Número de coordenação.
NNN	<i>Number of Nearest Neighbours</i> - Número de vizinhos mais próximos.
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> - Orbital molecular não ocupado mais baixo.
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> - Orbital molecular ocupado mais alto.

Lista de símbolos

Zr	Átomo de zircônio.
Ce	Átomo de cério.
O	Átomo de oxigênio.
M	Átomo de metal na configuração.
n	Número de unidades de metal na configuração de um cluster.
x	Concentração de metal na configuração de um cluster.
r_{ij}	Distância entre os átomos i e j .
χ	Eletronegatividade.
$E_{tot}M_{(g)}^-$	Energia total do átomo aniônico.
$E_{tot}M_{(g)}^+$	Energia total do átomo catiônico.
$E_{tot}M_{(g)}$	Energia total do átomo neutro.
d_{av}	Distância média de ligação.
σ	Parâmetro de ordem de ligação.
ΔE	Diferença entre as energias totais de duas configurações.
R_{av}	Raio médio.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	20
1.1	Motivação e Justificativa	20
1.2	Estado da Arte	22
1.3	Objetivos	24
2	METODOLOGIA	26
2.1	Introdução	26
2.2	Problema de Muitos Corpos	26
2.3	Aproximação de Born-Oppenheimer	27
2.4	Teoria do Funcional da Densidade	29
2.4.1	Teoremas de Hohenberg-Kohn	30
2.4.2	Formalismo de Kohn-Sham	32
2.4.3	Funcionais de Troca e Correlação	34
2.5	Funções Bases	36
2.6	Pacote FHI-aims	38
3	RESULTADOS	41
3.1	Introdução	41
3.2	Propriedades dos Átomos Livres: Ce, Zr e O	42
3.3	Clusters de $\text{Ce}_{15}\text{O}_{30}$ e $\text{Zr}_{15}\text{O}_{30}$	45
3.3.1	Configurações Atômicas dos Clusters $\text{Ce}_{15}\text{O}_{30}$ e $\text{Zr}_{15}\text{O}_{30}$	45
3.3.2	Propriedades dos Clusters $\text{Ce}_{15}\text{O}_{30}$ e $\text{Zr}_{15}\text{O}_{30}$	46
3.4	Nanoclusters Mistos - $\text{Ce}_{15-n}\text{Zr}_n\text{O}_{30}$	52
3.4.0.1	Construção dos Nanoclusters Mistos	52
3.4.0.2	Propriedade Energética dos Clusters Mistos	54
3.4.0.3	Propriedades Estruturais dos Clusters Mistos	58
3.4.0.4	Propriedades Eletrônicas dos Clusters Mistos	62
3.4.0.5	Frequências Vibracionais dos Clusters Puros e Mistos	66
4	CONCLUSÃO	69
	REFERÊNCIAS	72

APÊNDICES	79
APÊNDICE A – TESTES DE CONVERGÊNCIA	80

Capítulo 1

Introdução

1.1 Motivação e Justificativa

O desenvolvimento da nanociência proporcionou a capacidade de manipulação da matéria em nível nanométrico ($1\text{ nm} = 10^{-9}\text{ m}$). Nesta escala, as propriedades físicas e químicas podem ser diferentes daquelas observadas macroscopicamente. Sabe-se que as propriedades físicas e químicas dos clusters, não dependem, unicamente do seu tamanho, mas também da composição química, distribuição e coordenação dos átomos, estados de carga (catiônico, neutral, ou aniônico), etc, as quais podem afetar diretamente as suas propriedades.^{1,9} A mistura de dois ou mais elementos em um cluster^I resulta em uma heterogeneidade de comportamento, estrutural e eletrônico, que podem ser ajustados a fim de melhorar propriedades como, por exemplo, a seletividade de uma reação catalítica. Dessa maneira, devido à efeitos sinérgicos, essa mistura pode contribuir para o melhoramento de propriedades específicas.⁹ O entendimento teórico das propriedades dos clusters mistos pode levar a um grande número de aplicações em estudos sobre nanomateriais.

Os nanomateriais apresentam inúmeras aplicações em diferentes âmbitos como na medicina, indústria, computação, eletrônica, catálise, entre outros,¹⁰ bem como na solução de problemas associados ao meio ambiente e energias.¹¹ Não há uma definição consensual sobre o tamanho de partículas nanométricas por isso, neste trabalho, adotaremos a nomenclatura proposta por Castleman e Jena,¹ que clusters são partículas menores que 1 nm de diâmetro, enquanto que nanoclusters podem ser considerados clusters definidos dentro da unidade nanométrica, variando na ordem de 1 nm a 10 nm de diâmetro e por sua vez as nanopartículas possuem um diâmetro na ordem de 10 a 100 nm.¹ Essas diferenças podem ser observadas na Fig.1, onde representou-se o tamanho dos clusters, nas diferentes classificações utilizadas nesse projeto. Atualmente, nanomateriais óxidos apresentam uma ampla aplicabilidade como fotocatalisadores, sensores de gases, dispositivos eletrônicos

---

^I Sendo que a definição para cluster é aglomerado de coisas semelhantes que estão próximas, às vezes envolvidos.

Figura 1 – Representação da divisão nanométrica, proposta por Castleman e Jena,¹ que foi adotada neste estudo.

Fonte: Elaborado pelo autor.

transparentes,^{12,13} entre outros, assim como, o óxido de cério e outros óxidos como zircônio, vanádio, crômio, titânio, zinco seguem características primárias semelhantes. Essa importância tecnológica dos óxidos é devido a grande variedade de aplicações de dióxidos de metais de transição na indústria.

O Ce é definido pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) como um elemento terra-rara e entre os elementos terras raras, ele é o mais abundante na crosta terrestre, apresentando uma concentração média de 60 ppm, maior que o cobre que têm aproximadamente 50 ppm.¹⁴⁻¹⁶ O Ce encontra aplicações em diferentes áreas, tais como magnetismo, ligas, catálise, química ambiental, medicina entre outro, pode ser usado como sensor de oxigênio em células de combustível,¹⁷⁻²⁰ sistemas de membrana de permeação de oxigênio para a eliminação de gases auto-escape tóxicos, reação de deslocamento água-gás (WGS - do inglês - *Water-gas shift*), materiais de polimento de vidro, absorvente ultravioleta.^{18,21-25} O óxido de Ce é largamente utilizado em catalisadores de três vias (TWCs - do inglês - *Three way catalyst*), que são dispositivos utilizados para a redução das emissões de gases nocivos de escapamentos de carros, onde ocorre três processos simultâneos como a redução de óxidos de nitrogênio (NO_x) em nitrogênio e oxigênio; oxidação do monóxido de carbono em dióxido de carbono e a conversão hidrocarbonetos não queimados, para gases não tóxicos e vapor água.^{22,26}

Em condições severas, as quais os catalisadores são submetidos durante suas operações provoca a perda da capacidade de armazenagem de oxigênio (OSC - do inglês - *Oxygen storage capacity*) devido a sinterização do cério, dessa forma há uma diminuição das interações com os metais suportados, fazendo que o metal diminua sua capacidade de circulação entre seus estados de oxidação.²⁷ Os principais problemas da utilização do Ce puro em OSC está relacionado com a baixa resistência térmica e a atividade em baixas temperaturas, pois apresenta um desempenho insatisfatório, em baixas temperaturas

o que o torna algumas vezes inviável para ser utilizado como catalisadores Ce na sua forma pura.^{27,28} Esses problemas fizeram com que estudos de novas composições de catalisadores fossem investigadas, para que possuam uma estabilidade térmica e um aumento do desempenho redox em baixas temperaturas. Deste modo, foram propostas novas composições de catalisadores de óxidos de cério dopados com outros óxidos de metais de transição ou terra-rara.²⁸⁻³⁰ Por meio dessa estratégia percebeu-se que a cinética de transporte do oxigênio modifica-se e também é retratado um melhoramento da estabilidade térmica.²⁷

O metal que vem sendo investigado em estudos de óxidos mistos com o Ce é o Zr. O zircônio é um metal de transição amplamente estudado, que por sua vez apresenta inúmeras propriedades relevantes, como alta capacidade de troca de íons, redução, alta resistência e estabilidade em temperaturas elevadas, grande *band gap*, etc. Além disso, o óxido de zircônio possui várias formas alotrópicas como a monoclinica, tetragonal, cúbica, fluorita entre outras, que dependem das condições de temperatura e pressão.^{31,32} Dessa forma, o Zr tem um elevado potencial de aplicação em diversas áreas tecnológicas, sendo aplicado em catalisadores, células solares e combustíveis, fotocatalise, biomedicina, sensor de gás automotivos, como em implantes de quadril e em restaurações e implantação dentárias, como barreira térmica em revestimentos, em engenharia cerâmica como um endurecimento de cerâmica e agente fortalecedor devido a sua alta tenacidade e dureza, entre outros.³²⁻³⁵ Em virtude do grande número de aplicações de ambos os óxidos de Ce e Zr, há um grande interesse no desenvolvimento e estudo de novos materiais a partir destes óxidos. Propriedades como a capacidade de armazenamento de oxigênio e alta resistência e estabilidade em altas temperaturas favorecem ainda mais o estudo desses materiais.

Assim sendo, a combinação de Ce e Zr, forma uma liga conhecida como óxido misto céria-zircônia, apresenta resultados e aplicações ainda mais promissores, dadas as propriedades discutidas. No entanto, estudos sobre propriedades eletrônicas e estruturais de clusters desse óxido são ainda bastante insatisfatórios, restando ainda algumas lacunas ou questões em aberto, as quais foram minimizadas nesse trabalho.^{18,22,36-38} Então, foi proposto um estudo sistemático das propriedades de clusters puros de $\text{Ce}_{15}\text{O}_{30}$ e $\text{Zr}_{15}\text{O}_{30}$, com o objetivo de aplicar-se nos estudos dos óxidos mistos de céria-zircônia $\text{Ce}_{15-n}\text{Zr}_n\text{O}_{30}$, com n variando de 0 a 15 unidades de cério e zircônio.

1.2 Estado da Arte

Nas últimas décadas uma grande variedade de pesquisas sobre óxidos mistos de cério e zircônio, tem sido realizada tanto por teóricos, quanto por experimentais, devido a capacidade de armazenamento de oxigênio e vasta aplicação em TWCs, pois auxiliam no controle e redução os gases liberados no escapamento dos automóveis, após a

queima do combustível que são liberadas pelo escamento transformando-os em compostos menos prejudiciais ao meio ambiente, entre outras aplicações.^{20,38-46} Essa mistura também apresenta uma melhora, na capacidade de armazenamento de oxigênio, pois há uma diminuição na degradação desta capacidade, após o uso prolongado a altas temperaturas uma vez que o Zr é conhecido por diminuir parcialmente a degradação da Ce em altas temperaturas.⁴²

Existem diferentes abordagens de estudos do óxido misto de céria-zircônia reportados na literatura, apresentando diversas metodologias de preparação e também cálculos *ab-initio*. Dentre os métodos experimentais reportados temos co-precipitação, glicotermal, membrana alumina, etc.^{38,43,45} Por outro lado, nos métodos teóricos, temos Hartree-Fock, teoria do funcional da densidade (DFT - do inglês - *Density Functional Theory*).^{20,40,44,46}

Os resultados encontrados na literatura, relatam que os óxidos mistos apresentam uma melhora na OSC, devido a criação de vacâncias nos materiais estudados. Porém, nesses estudos ocorreu uma variação nas configurações das estruturas, visto que são materiais diferentes sendo estudados para aplicação desses óxidos, como por exemplo em superfícies, *bulks*, nanotubos, soluções sólidas entre outros. Por meio, da revisão literária, notou-se que não existe um consenso na porcentagem de átomos de Ce e Zr nos materiais estudados.

Hosokawa *et al.*⁴⁵ no seu estudo sobre a capacidade de liberação de oxigênio, utilizando o método de síntese glicotermal, mostraram que esse método é mais eficiente do que o método de co-precipitação. Eles analisaram a capacidade de liberação de oxigênios nas reações testadas e concluíram que a concentração de 20 % de cério em solução sólida do óxido misto Ce-Zr foi a mais eficiente. Atribak *et al.*^{47,48} observaram que uma configuração com 76 % de Ce apresentou capacidade de redução de NO_x ($x = 1 - 2$) em torno de 500 °C mais eficiente do que o CeO₂, contribuindo assim, para uma diminuição da emissão de NO_x. Além disso, após calcinação em temperaturas elevadas, como 1000 °C, eles também conseguiram manter parte da sua atividade de oxidação “fuligem” e seletividade para a formação de CO₂.

Dutta *et al.*⁴⁹ fizeram um comparação do cério dopado com átomos de Ti e Zr, no qual observaram um aumento da capacidade de armazenamento de oxigênio usando o titânio, mas esse aumento não foi tão significativo quando comparado com o aumento da capacidade de armazenamento da estrutura dopada com átomos de zircônio. Piumetti *et al.*⁵⁰ realizaram um estudo sobre um conjunto de catalisadores utilizando Ce-Zr para estudar o efeito do teor de Zr de 10 a 30 % em relação a atividade de dependência superficial para a oxidação do CO, para futura aplicação em catalise. A configuração com 10 % de Zr exibiu melhores valores de conversão de CO em comparação com nanocatalisadores Ce-Zr com a quantidade maior de Zr, outra variante observada foi o tamanho da superfície utilizada, que influencia diretamente no desempenho do catalisador.

Contudo, mesmo com o estado da arte não foi possível fazer nenhuma afirmação

sobre quais propriedades se mantêm similares às observadas inicialmente, sendo que não foi encontrado na literatura estudos detalhados sobre cluster mistos de óxidos de zircônio e cério, encontrou-se apenas para *bulks* e superfícies. Também, notou-se que não existe consenso quanto a porcentagem de cério e zircônio nos estudos realizados, sendo que os valores obtidos nesse projeto, são diferentes dos apresentados. Dessa forma, não foi possível afirmar a priori qual configuração apresentaria um melhor desempenho na capacidade de armazenamento de oxigênio. Logo, para obter um maior entendimento das propriedades desse material, bem como conseguir a configuração que apresente um desempenho e resistência superior às existentes para futuras, aplicações são necessárias ainda continuar os estudos.

1.3 Objetivos

No decorrer desse trabalho, apresentou-se um estudo *ab initio* de clusters puros e mistos de Ce e Zr com 45 átomos, os quais apresentam um potencial de aplicabilidade em catalisadores de três vias. Realizou-se um estudo sistemático para elucidar as tendências, dos átomos envolvidos nesse estudo, com o intuito de utilizá-los nos estudos dos clusters puros e mistos. Foram investigadas, com mais exatidão as diferentes configurações dos cluster mistos de cério-zircônio, mas para que esses estudos fossem realizados, iniciou-se primeiramente um estudos com os óxidos $\text{Ce}_{15}\text{O}_{30}$ e $\text{Zr}_{15}\text{O}_{30}$.

No estudo inicial, dos clusters puros investigaram-se as propriedades eletrônicas, estruturais e energéticas, por meio desse estudo foi possível selecionar as estruturas que foram utilizadas na montagem dos clusters mistos que foi a segunda parte desse projeto. Com as estruturas selecionadas, deu-se início a segunda fase do projeto que foi a construção dos cluster misto de $\text{Ce}_{15-n}\text{Zr}_n\text{O}_{30}$, com n variando de 0 a 15, substituindo os átomos de metais para obter as diferentes configurações. Analisaram-se as propriedades eletrônicas, estruturais e energéticas, porém analisou-se a tendência responsável pela formação dos cluster, com o intuito de medir a energia de formação de cada cluster misto. Com isso, obteve-se a estrutura representativa para as diferentes configurações, sendo que essa estrutura apresentou um comportamento mais acentuado nas análises de parâmetro de mistura e sua formação pode ocorrer de forma espontânea.

Levando-se em conta o que foi observado, tem-se a necessidade de obter energias de formação mais baixas do que as obtidas para os cluster puros e também um entendimento das propriedades para observar se algum comportamento é mantido nas configurações estudadas, auxiliando nesse trabalho e também contribuir com os resultados já presentes na literatura.

Com isso, alguns objetivos foram estipulados para auxiliar na organização e direcionamento das etapas que foram realizadas, nesse projeto, as quais são

- Estudar as propriedades eletrônicas dos átomos livres Ce, Zr e O;
- Investigar as propriedades estruturais, eletrônicas e energéticas dos óxidos puros de $\text{Ce}_{15}\text{O}_{30}$ e $\text{Zr}_{15}\text{O}_{30}$;
- Investigar as propriedades estruturais, eletrônicas e energéticas em função da composição dos nanoclusters de óxido mistos de $\text{Ce}_{15-n}\text{Zr}_n\text{O}_{30}$, ($n = 0 - 15$);
- Selecionar a configuração mais estável, para a descrição dos sistemas mistos $\text{Ce}_{15-n}\text{Zr}_n\text{O}_{30}$, com base na energia de formação.

A monografia está organizada em Introdução, Metodologia, Resultados e Apêndices A. No Apêndice A estão descritos os testes de convergência para os átomos livres, estudo sistemático das propriedades eletrônica dos átomos livre e testes de convergência dos clusters puros.

Capítulo 2

Metodologia

Este capítulo está dividido em sete seções: (2,1) Introdução; (2,2) O Problema de Muitos Corpos; (2,3) Aproximação de Born-Oppenheimer; (2,4) Teoria do Funcional da Densidade; (2,5) Funções Bases e (2,6) Pacote FHI-aims.

2.1 Introdução

Neste trabalho realizou-se o estudo das propriedades estruturais, eletrônicas e energéticas de clusters de óxidos mistos obtidos através da combinação de CeO_2 e ZrO_2 utilizando uma descrição atomística, ou seja, levou-se em consideração as posições dos átomos que participam das ligações químicas. Para obter sucesso nesta descrição existem várias metodologias, as quais podemos citar, uma descrição quântica através da solução da equação de Schrödinger⁵¹ ou mesmo utilizando metodologias baseadas em cálculos semi-empíricos.⁵² Uma descrição realista da formação das ligações químicas e transferência de carga com grande precisão é fundamental para entender os presentes sistemas, principalmente, devido a possibilidade de alteração no estado de carga dos átomos de Ce, como por exemplo, de Ce^{+4} para Ce^{+3} . Portanto, optou-se por utilizar uma abordagem quântica baseada em cálculos *ab-initio*.

2.2 Problema de Muitos Corpos

O estudo do comportamento atomístico de sistemas microscópicos, como moléculas, clusters, superfícies e sólidos e suas interações é possível através da solução da equação de Schrödinger, a qual é dada pela Eq.(2.1) para sistemas estacionários ^I,

$$\hat{H}\Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) = E\Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) , \quad (2.1)$$

---

^I Sistemas estacionários são sistemas que possuem propriedades constantes em relação ao tempo, por exemplo sistemas onde a energia é independente do tempo, dependem apenas das posições nucleares e eletrônicas.

onde $\hat{H}$ é o operador Hamiltoniano, para sistemas compostos por N elétrons, $\{\mathbf{r}_i\} = \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N$, M núcleos $\{\mathbf{R}_\alpha\} = \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, \dots, \mathbf{R}_M$. E é a energia total (autovalores), $\Psi(\{\mathbf{r}_i, \{\mathbf{R}\}\})$ é a função de onda, que descreve o sistema estacionário. O operador Hamiltoniano $\hat{H}$ não-relativístico de muitos corpos, o qual contém todas interações do sistema, é dado por,

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} , \quad (2.2)$$

em unidades atômicas^{II}, onde $\hat{T}_n$ e $\hat{T}_e$ são os operadores de energia cinética dos núcleos e dos elétrons, representados respectivamente por,

$$\hat{T}_n = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{M_\alpha} \nabla_{\mathbf{R}_\alpha}^2 ; \quad (2.3)$$

$$\hat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 , \quad (2.4)$$

onde M_α é a massa nuclear do α -ésimo núcleo. Os operadores laplacianos, $\nabla_{\mathbf{r}_i}^2$ e $\nabla_{\mathbf{R}_\alpha}^2$, são respectivamente a diferenciação parcial com relação às coordenadas do i -ésimo elétron na posição $\mathbf{r}_i$ e do α -ésimo núcleo na posição $\mathbf{R}_\alpha$. Os demais termos representam, de modo respectivo, os operadores de energia eletrostática de repulsão entre núcleos, $\hat{V}_{nn}$, entre os elétrons, $\hat{V}_{ee}$, e também de atração entre núcleo-elétron, $\hat{V}_{ne}$, sendo definidos por,

$$\hat{V}_{nn} = \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta < \alpha}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} ; \quad (2.5)$$

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{j < i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} ; \quad (2.6)$$

$$\hat{V}_{ne} = - \sum_{\alpha=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_i|} ; \quad (2.7)$$

onde, Z_α corresponde ao número atômico do α -ésimo núcleo.

A resolução da equação de Schrödinger para o problema de muitos corpos não é trivial, principalmente devido as interações coulombianas entre os elétrons e os núcleos. Por isso, temos que utilizar algumas aproximações para obter a resolução para esse problema. Uma das primeiras aproximações é a aproximação de Born-Oppenheimer.

2.3 Aproximação de Born-Oppenheimer

Para resolver a equação de Schrödinger independente do tempo, inicialmente utilizaremos a aproximação de Born-Oppenheimer com intuito de desacoplar os movimentos eletrônicos e nucleares. Isso é possível devido ao fato de os núcleos possuírem massa M_α

^{II} Os comprimentos são dados em Bohr, temos que 1 Bohr = 0,529 117 Å; $m_e = 1$; $\hbar = 1$; $|e| = 1$ e $4\pi\epsilon_0 = 1$.

muito maior que a massa do elétrons m_0 , dada a razão próton/elétron é 1836.⁵³ Pode-se dizer que a velocidade dos núcleos é menor do que a associada aos elétrons, temos então que a função de onda eletrônica ajusta-se adiabaticamente e pode-se assumir que o sistema de elétrons e de núcleos se desacoplam, fazendo com que os elétrons movimentem-se em um campo de núcleos fixos, ou seja, os elétrons rearranjam-se instantaneamente para cada configuração nuclear.

Considerando que os núcleos se encontram fixos, a sua energia cinética é nula, desta maneira temos que $\hat{T}_n$ é negligenciado e o termo de interação repulsiva núcleo-núcleo $\hat{V}_{nn}$ é uma constante. Os demais termos passam a constituir o Hamiltoniano eletrônico dos N elétrons em um campo externo gerado pelos M núcleos fixos,

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}. \quad (2.8)$$

O problema eletrônico é determinada pela solução da equação de Schrödinger abaixo,

$$\hat{H}_e \Psi_e(\{\mathbf{r}\}; \{\mathbf{R}\}') = E_e(\{\mathbf{R}\}') \Psi_e(\{\mathbf{r}\}; \{\mathbf{R}\}') , \quad (2.9)$$

onde Ψ_e é a função de onda eletrônica do sistema e $E_e(\{\mathbf{R}\}')$ são os autovalores correspondentes, que dependem parametricamente das coordenadas nucleares fixas. Essa dependência significa que para cada conjunto de posições dos núcleos (distintos), a função de onda eletrônica será uma função diferente com autovalores distintos. Desta forma para obter a energia total de um sistema com a configuração de núcleos fixos, deve-se incluir a repulsão nuclear de Coulomb entre os núcleos,

$$E_{tot}(\{\mathbf{R}\}') = E_e(\{\mathbf{R}\}') + \hat{V}_{nn}. \quad (2.10)$$

Após resolver a parte eletrônica, é possível resolver o problema nuclear. Como a velocidade dos elétrons é mais rápido que o dos núcleos, pode-se considerar a velocidade nuclear em um esta sujeito a um potencial eletrônico médio gerado pelos elétrons. Desta forma, a energia eletrônica é sentida pelos núcleos e começa atuar como uma energia potencial para o problema nuclear, com isso temos que,

$$\hat{H}_n = \hat{T}_n + \hat{V}_{nn} + E_e. \quad (2.11)$$

Resolvendo a equação de Schrödinger neste Hamiltoniano, obtém-se a função de onda nuclear, que descreve o movimento rotacional, vibracional e translacional do problema nuclear. No entanto, a solução analítica da equação de Schrödinger na aproximação de Born-Oppenheimer para a função de onda eletrônica, ainda é impossível para sistemas com muitos elétrons, exceto para sistemas hidrogenoides que são resolvidos analiticamente, um dos principais problemas é o termo de interação elétron-elétron.

A utilização da aproximação de Born-Oppenheimer, permite chegar a bons resultados, para uma ampla quantidade de sistemas. Porém, a aproximação de BO falha, pois não

é adequada para sistemas que apresentam forte acoplamento entre os estados eletrônicos e os movimentos vibracionais, inviabilizando o desacoplamento, ele também falha quando deseja descrever propriedades que são dependentes da velocidade dos núcleos, por isso não pode-se desacoplar os movimentos nucleares e eletrônicos.

Existem vários métodos para resolver o problema eletrônico, sendo que alguns baseiam-se na aproximação da função de onda, como por exemplo, um dos primeiros métodos propostos para a resolução do problema eletrônico relatado por Hartree, o qual propôs uma função multieletrônica como produto de N funções monoeletrônicas.⁵⁴ No entanto, a função de onda utilizada no método de Hartree não possui características antissimétricas para a descrição de férmions. Portanto, os efeitos eletrônicos de troca são ignorados, ocorrendo uma superestimação das interações entre os elétrons dados pelo potencial de Hartree.

Foi proposto por Fock e Slater,⁵⁵ separadamente, uma função de onda antissimétrica, utilizando um determinante de Slater composto por funções de uma partícula, ϕ_i . Com o uso do determinante de Slater, foi possível considerando a antissimetria do sistema, que é composto por férmions. E com isso, satisfazer o princípio da exclusão de Pauli e incluir o termo de troca eletrônica no método de Hartree-Fock (HF).

Ao passar dos anos outros métodos foram desenvolvidos para a resolução do problema eletrônico, a teoria do funcional da densidade (DFT) que é um método que usa a densidade eletrônica para descrever a energia do sistema. A DFT pode ser utilizada para problemas contendo centenas de elétrons, por meio da densidade eletrônica, que depende apenas de três variáveis, além de contabilizar a correlação eletrônica, que é considerada parcialmente no método de HF. Em contrapartida o termo de correlação eletrônica foi incluído nos sistemas, e.g. Interação de Configuração (CI), *Coupled Cluster* (CC) e Teoria da perturbação Møller-Plesset (MP1, MP2, etc.), a escolha do método a ser utilizado, deve considerar o sistema e as propriedades a serem estudadas. Outra vantagem de a DFT, é devido ao seu custo computacional, quando comparado com os métodos pós-HF, tornando uma boa ferramenta para a abordagem de sistemas moleculares grandes.⁵⁶ Por esses e outros fatores, neste trabalho foi usada a Teoria do funcional da densidade, para estudar as propriedades eletrônicas, estruturais e energéticas dos clusters de óxidos mistos.

2.4 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade foi estabelecida com os trabalhos de Hohenberg e Kohn (1964)⁵⁷ e Kohn e Sham (1965).⁵⁸ Diferente dos outros métodos utilizados na química quântica, a DFT não faz uso da função de onda como variável. O propósito principal da teoria do funcional da densidade é de substituir a função de onda e ter como parâmetro central para a descrição do sistema a densidade eletrônica. Enquanto a função

de onda depende de $3N$ variáveis e N spin (N quantidade de variáveis), a densidade é uma função apenas da posição de 3 variáveis espaciais.

Historicamente a ideia de utilizar a densidade eletrônica foi proposta inicialmente por Thomas e Fermi,^{59,60} propuseram usar a densidade eletrônica do sistema, que é fundamentada sobre o modelo estatístico quântico para gás de elétrons uniformes não-interagentes, com o intuito de aproximar a distribuição eletrônica em torno de um átomo. O método de Thomas-Fermi possui grandes limitações principalmente na descrição de ligações químicas, ou seja, esse método não possui uma forma de descrever as ligações nem de moléculas diatômica. Este problema é atribuído principalmente às aproximações drásticas utilizadas na descrição da energia cinética na ausência da energia correlação. Após décadas Hohenberg e Kohn apresentaram dois teoremas que auxiliaram no desenvolvimento da teoria do funcional da densidade.

2.4.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Os teoremas de Hohenberg e Kohn foram propostos em 1964⁵⁷ e são responsáveis pela base da teoria do funcional da densidade.

Primeiro Teorema: *A densidade de carga $\rho(\mathbf{r})$ do estado fundamental de um sistema de elétrons têm uma correspondência unívoca com o potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$ para qualquer sistema.*

Para provar este teorema, consideramos a existência de dois potenciais externos $V_{ext}(\mathbf{r})$ e $V'_{ext}(\mathbf{r})$ que estão relacionados com os Hamiltonianos $\hat{H}$ e $\hat{H}'$ que atuam sobre as respectivas funções de onda φ e φ' do estado fundamental. Assumindo que ambos levam à mesma densidade eletrônica do estado fundamental $\rho(\mathbf{r})$, temos assim que:

$$\langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle = E_0 \quad \text{e} \quad \langle \varphi' | \hat{H}' | \varphi' \rangle = E'_0. \quad (2.12)$$

Inicialmente, assume-se que Eq. (2.12). Aplicando o operador Hamiltoniano $\hat{H}$ na função φ' temos,

$$\langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle = E_0 < \langle \varphi' | \hat{H} | \varphi' \rangle = \langle \varphi' | \hat{H}' | \varphi' \rangle + \langle \varphi' | \hat{H} - \hat{H}' | \varphi' \rangle, \quad (2.13)$$

no qual,

$$\langle \varphi' | \hat{H}' | \varphi' \rangle + \langle \varphi' | \hat{H} - \hat{H}' | \varphi' \rangle = E'_0 + \int \rho(\mathbf{r})[V_{ext}(\mathbf{r}) - V'_{ext}(\mathbf{r})]d\mathbf{r}. \quad (2.14)$$

Empregando o mesmo procedimento em $\langle \varphi' | \hat{H}' | \varphi' \rangle = E'_0$,

$$\langle \varphi' | \hat{H}' | \varphi' \rangle = E'_0 < \langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle - \langle \varphi | \hat{H} - \hat{H}' | \varphi \rangle, \quad (2.15)$$

onde,

$$\langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle - \langle \varphi | \hat{H} - \hat{H}' | \varphi \rangle = E_0 - \int \rho(\mathbf{r})[V_{ext}(\mathbf{r}) - V'_{ext}(\mathbf{r})]d\mathbf{r}. \quad (2.16)$$

Dessa maneira, das equações (2.13), (2.14), (2.15) e (2.16) temos que:

$$E_0 < E'_0 + \int \rho(\mathbf{r})[V_{ext}(\mathbf{r}) - V'_{ext}(\mathbf{r})]d\mathbf{r} , \quad (2.17)$$

$$E'_0 < E_0 - \int \rho(\mathbf{r})[V_{ext}(\mathbf{r}) - V'_{ext}(\mathbf{r})]d\mathbf{r} , \quad (2.18)$$

onde, somando as equações acima, obtemos

$$E_0 + E'_0 < E_0 + E'_0 , \quad (2.19)$$

o que é claramente uma contradição. Assim, o teorema foi provado por *reductio ad absurdum*.⁵⁷

Portanto, pode-se concluir que dois potenciais externos que se diferem por mais de uma constante não fornece uma única densidade eletrônica. Assim, um sistema de muitos elétrons com uma densidade de estado fundamental, tem um potencial externo único que da origem a essa densidade.

Segundo Teorema: *A energia do estado fundamental corresponde ao mínimo do funcional de energia $E[\rho]$, obtido a partir da densidade exata do estado fundamental $\rho_0(\mathbf{r})$. Qualquer densidade diferente $\rho'(\mathbf{r}) \neq \rho_0(\mathbf{r})$ conduzirá a uma energia $E[\rho']$ maior do que a energia do estado fundamental.*

O funcional da energia total assume o valor de energia igual ao do estado fundamental, ou seja,

$$E_0 \leq E[\rho(\tilde{\mathbf{r}})], \quad (2.20)$$

onde E_0 é a energia do estado fundamental. Com isso, a densidade exata para o estado fundamental pode ser estabelecida, de modo análogo ao princípio variacional aplicado à densidade eletrônica, onde a densidade minimiza a energia do sistema como funcional da densidade $E[\rho(\tilde{\mathbf{r}})]$.

A energia total do sistema pode ser escrita como um funcional da densidade eletrônica, como proposto no primeiro teorema,

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_e[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] = F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{Ne}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (2.21)$$

onde $F_{HK}[\rho]$ é o funcional universal de HK, o qual descreve a energia cinética e o potencial de interação eletrônica, que são independentes do sistema estudado, e em razão disso formam o funcional universal.

Dessa maneira a energia, pode ser minimizada utilizando como vínculo o número de elétrons,

$$\delta \left[E[\rho_0] - \mu \left(\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} - N \right) \right] = 0. \quad (2.22)$$

A introdução dos multiplicadores de Lagrange μ e a imposição que E seja diferenciável ao mesmo tempo que a integral da densidade eletrônica, sendo equivalente ao

número total de elétrons, o princípio variacional demanda que a equação de Euler-Lagrange seja,

$$\mu = \frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{\delta F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta [\rho(\mathbf{r})]} + V_{ext}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (2.23)$$

Portanto, essa equação fornece meios para a obtenção da densidade eletrônica do estado fundamental. Porém, os teoremas HK mesmo fornecendo todos os termos necessários para a descrição plena de um sistema que abrange mais de um elétron, nesse método a energia cinética, que esta dentro do termo de HK, não foi proposto, consequentemente não há qualquer orientação de como conceber o funcional universal $F_{HK}[\rho]$.

2.4.2 Formalismo de Kohn-Sham

O método proposto por Kohn e Sham (1965),⁵⁸ para a resolução do problema eletrônico tornou os teoremas de Hohenberg-Kohn operacionais e úteis. O principal problema observado por Kohn e Sham foi a determinação do funcional da energia cinética de um sistema interagente. Kohn e Sham propuseram um método para resolver o problema de elétrons interagentes, no qual substituíram a energia cinética pela energia cinética de um sistema equivalente, formado por partículas não-interagentes, que consiste em um gás de elétrons. Com isso, a descrição é feita para um sistema de elétrons não-interagentes, que possui uma densidade eletrônica do estado fundamental igual a densidade do sistema interagente, deste modo, foram introduzidos os orbitais de um elétron ϕ_i , denominados orbitais de Kohn-Sham.

No formalismo de KS a energia total para o sistema composto por N elétrons na presença de uma campo externo gerado por M núcleos fixos, é dado por,

$$E_e[\rho(\mathbf{r})] = T_0[\rho(\mathbf{r})] + \int [\hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) + \hat{V}_H]\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})], \quad (2.24)$$

onde $\hat{V}_{ext}(\mathbf{r})$ é o potencial externo oriundo dos núcleos sobre os elétrons,

$$\hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha=1}^M -\frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{r}|}, \quad (2.25)$$

o $\hat{V}_H$ é o termo de Hartree, com potencial clássico de Coulomb da interação elétron-elétron, que pode ser escrito em função da densidade,

$$\hat{V}_H = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}'. \quad (2.26)$$

Uma das consequências da partição proposta por KS é o problema da auto-interação, a qual surge devido a auto-interação elétron-elétron, ao contrário do que acontece no método de Hartree-Fock, devido ao não cancelamento exato com o termo de troca. Nesse âmbito, $T_0[\rho(\mathbf{r})]$ é a energia cinética para um sistema de gás de elétrons não-interagente,

onde as partículas possuem a mesma densidade $\rho(\mathbf{r}) = |\Psi|^2$ de um sistema interagente e pode ser expressa em função dos orbitais de KS ($\phi_i^{KS}(\mathbf{r})$). Os orbitais KS, devem obedecer o vínculo de ortonormalidade, a densidade pode ser escrita da seguinte forma:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i^{KS}(\mathbf{r})|^2. \quad (2.27)$$

Com $\rho(\mathbf{r}) \geq 0$ para qualquer $\mathbf{r}$, dessa forma temos,

$$T_0[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) | \nabla_r^2(\mathbf{r}) | \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) \rangle. \quad (2.28)$$

Minimizando o funcional de energia eletrônica do sistema, associado com densidade eletrônica, pode-se obter os orbitais de KS, onde esses orbitais $\phi_i^{KS}(\mathbf{r})$ obedecem o vínculo de ortonormalidade, que é equivalente a manutenção do número de partículas $\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$. O termo $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ é a energia de troca e correlação que inclui todas as contribuições energéticas não incluídas de maneira explícita. A energia de troca e correlação foi demonstrada de forma detalhada na seção subsequente. Aplicando-se o princípio variacional, temos

$$\mu = \frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_0[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) + \hat{V}_H(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \quad (2.29)$$

pode-se escrever da seguinte maneira,

$$\mu = \frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_0[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \hat{V}_{eff}(\mathbf{r}), \quad (2.30)$$

sendo que,

$$\hat{V}_{eff}(\mathbf{r}) = \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) + \hat{V}_H(\mathbf{r}) + \hat{V}_{xc}(\mathbf{r}), \quad (2.31)$$

onde o potencial de troca e correlação, $\hat{V}_{xc}(\mathbf{r})$, é determinado como a derivada funcional da energia de troca e correlação,

$$\hat{V}_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (2.32)$$

Portanto, através da Eq.(2.30), obteve-se a equação de Kohn-Sham,

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + \hat{V}_{eff}(\mathbf{r}) \right] \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i^{KS}(\mathbf{r}), \quad (2.33)$$

onde pode-se observar através da equação de KS que todos os elétrons ocupando os diferentes estados eletrônicos sentem o mesmo potencial, $\hat{V}_{eff}(\mathbf{r})$. Os orbitais ocupados de Kohn-Sham, ϕ_i^{KS} , são usados para calcular a densidade eletrônica total, $\rho(\mathbf{r})$, que permite construir um novo potencial efetivo e a energia total, por meio da Eq.(2.24), de forma que,

$$V_{eff}[\rho] = \int \hat{V}_{eff}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.34)$$

Figura 2 – Ciclo auto-consistente

Fonte: Elaborado pelo autor.

como existe uma dependência das equações, nesse formalismo o $\hat{V}_{eff}$ é dependente da densidade eletrônica, e a $\rho(\mathbf{r})$ é dependente dos orbitais de KS, que por sua vez dependem do potencial efetivo, então para obter o valor da densidade eletrônica a resolução se torna um ciclo auto-consistente. Na Fig.2, está ilustrado o ciclo auto-consistente, onde é possível observar a dependência das equações.

Com isso, a energia eletrônica total será dada em função dos autovalores concebidos nas soluções da equação de Kohn-Sham, reescrita como:

$$E_{tot}[\rho] = \sum_{i=1}^N \epsilon_i^{KS} - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' - \int \hat{V}_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho] . \quad (2.35)$$

2.4.3 Funcionais de Troca e Correlação

A energia de troca e correlação, descrita no método de Kohn-Sham, não é exata. Para utilizar a DFT é necessário fazer uma boa aproximação no termo de troca-correlação, que vem sendo ajustado para descrever os sistemas atômicos e moleculares. Ao longo de anos foram desenvolvidos diversos modelos de funcionais, como funcionais empíricos e não-empíricos. Os funcionais empíricos são funcionais que possuem parametrização de dados experimentais em sua construção. Funcionais não-empíricos obedecem restrições físicas e precisas para o termo de troca e correlação sendo que, a compreensão da física que os descreve permite utilizá-los para resolver este problema. O funcional utilizado nesse estudo é não-empírico e é usado em cálculos *ab-initio*.

O termo de troca surge naturalmente da função de onda antissimétrica dentro do HF, e possui natureza puramente quântica, relacionada com o princípio da exclusão de Pauli. O termo de correlação é devido ao movimento de um elétron ser correlacionado

ao movimento dos outros elétrons, assim, pode-se dizer que a posição em um instante dependente das posições dos outros elétrons.

Neste projeto foi utilizado o funcional proposto por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE),⁶¹ o qual consiste a aproximação do gradiente generalizado, que inclui parametrizações utilizadas na aproximação da densidade local (LDA - do inglês - *Local Density Approximation*) e correções do gradiente da densidade. Kohn-Sham introduziram o funcional de troca e correlação em termos da densidade do sistema de gás de elétrons uniforme (UEG - do inglês - *Uniform Electron Gas*), dessa maneira o funcional de troca pode ser definido analiticamente. Não há um termo que descreva a correlação, por isso há a necessidade de utilizar resultados de cálculos refinados de Monte Carlo quântico,⁶² para altas e baixas densidades para gases.

Para que haja um entendimento de como formam estabelecidos, os termo de troca e correlação do GGA, realizou-se uma breve introdução da aproximação da densidade local. Assim, o funcional de troca e correlação do LDA para o gás de elétron uniforme ε_{xc}^{LDA} , pode ser escrito como:

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}([\rho(\mathbf{r})], \mathbf{r}) d\mathbf{r} , \quad (2.36)$$

onde $\varepsilon_{xc}([\rho(\mathbf{r})])$ é a energia de troca e correlação por partículas, de um gás de elétrons não interagentes. Desassociando os termos, E_{xc} , em termo de troca e de correlação,

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \varepsilon_x[\rho(\mathbf{r})] + \varepsilon_c[\rho(\mathbf{r})], \quad (2.37)$$

onde a energia de troca é originada da antissimetria da função de onda que descreve os elétrons, desta forma ele pode ser escrito utilizando o termo de troca do método de Hartree-Fock, ou seja,

$$\varepsilon_x^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(\mathbf{r})}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} , \quad (2.38)$$

porém, existem formas de simulações numéricas para gás de elétron uniforme, por meio de cálculos de Monte-Carlo quântico, que foram feitos por Ceperley e Alder (1980),⁶³ podendo determinar o termo de correlação mediante esquemas aprimorados de interpolação.

A aproximação de gradiente generalizado (GGA) é uma das primeiras aproximações que tenta introduzir uma não-localidade no funcional de troca e correlação. A GGA inclui a densidade eletrônica no ponto $\mathbf{r}$, e o gradiente de densidade, com isso, pode-se calcular a energia de troca e correlação, expressa de forma genérica,⁶⁴

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int f_{xc}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} . \quad (2.39)$$

O PBE, que é a forma simplificada do PW91 de Perdew e Wang, foi construído satisfazendo apenas condições físicas, com consequências mais relevantes na energia. Usando o fator de intensificação $F_x^{PBE}(s)$, pode-se escrever qualquer funcional, sendo que sua

contribuição separadas para a densidade de troca e correlação, o funcional de troca PBE é dado por,

$$E_x^{PBE}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_x^{LDA}(\rho(\mathbf{r})) F_x^{PBE}(s) d\mathbf{r}, \quad (2.40)$$

em que ε_x^{LDA} , é a energia de troca por partículas para o gás de elétron uniforme, a multiplicação pelo fator de intensificação $F_x^{PBE}(s)$ representa a contribuição da energia de troca conforme a posição em um sistema não uniforme. O fator de intensificação para o funcional PBE é

$$F_x^{PBE}(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{\left(\frac{1+\mu s^2}{\kappa}\right)} \text{ e } s(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|}{2\kappa_F \rho(\mathbf{r})}, \quad (2.41)$$

sendo os valores de parametrização $\mu = \frac{\beta\pi^2}{3}$, $\beta \simeq 0,066725$, $\kappa \simeq 0,804$ e s é o gradiente de densidade reduzida que mede a variação por meio do vetor de onda de Fermi $\kappa_F = (3\pi^2\rho(\mathbf{r}))^{1/3}$. O ϵ_c , funcional de correlação é definido pela parametrização de Perdew e Wang,⁶⁵ para a parte da densidade de energia e correlação. A energia de correlação (ϵ_c^{PW}) dado pelo PBE é:

$$E_c[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) [\epsilon_c^{PW} \rho(\mathbf{r}) + H_c^{PBE}(\mathbf{r}_s, t)] d\mathbf{r}, \quad (2.42)$$

onde $\epsilon_c^{PW}(\mathbf{r})$, é a energia de correlação por partícula, $H_c^{PBE}(\mathbf{r}_s, t)$, é a contribuição gradiente para a energia de correlação, $\mathbf{r}_s = (3/4\pi\rho(\mathbf{r}))^{1/3}$, é o raio de Wigner-Seitz e $t(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|}{2\kappa_s \rho(\mathbf{r})}$, é o gradiente da densidade pode ser representado para limites de baixa e alta variação, dados por

$$H_c^{PBE}(\mathbf{r}_s, t) = \frac{e^2 \gamma \phi^3}{a_0} \ln \left\{ 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] \right\}, \quad (2.43)$$

sendo que,

$$\gamma = \frac{1 - \ln 2}{\pi^2}, \text{ com } A = \frac{\beta}{\gamma} \left[\exp\{-\epsilon_c^{unif}/(\gamma \phi^3 e^2/a_0)\} - 1 \right]^{-1} \text{ e } k_s = \sqrt{4k_F/\pi}. \quad (2.44)$$

O funcional GGA, costuma descrever melhores energias de ligação comparados ao LDA. Além disto, o funcional GGA-PBE apresenta resultados similares ao do seu precursor PW91, entretanto sua formulação é mais simples que a do PW91.⁶¹

2.5 Funções Bases

Existem diferentes implementações computacionais de DFT disponíveis para o estudo de moléculas (GAUSSIAN, FHI-aims), superfícies (FLEUR) e sólidos (VASP, FHI-aims, WIEN2k). O principal objetivo em uma implementação de DFT é a obtenção da solução da equação de Kohn-Sham Eq.(2.33), a qual é obtida de forma auto-consistente devido a linearidade do problema. Um dos principais problemas é a escolha das funções para descrever os orbitais de Kohn-Sham de uma partícula. Várias funções têm sido utilizadas, por exemplo, funções Gaussianas, funções de Slater, etc.

Neste trabalho, os orbitais de KS, são expandidos em orbitais numéricos centrados nos átomos,

$$\phi_i^{KS}(\mathbf{r}) = \sum_j C_{ij} \varphi_j(\mathbf{r}), \quad (2.45)$$

onde $\varphi_j(\mathbf{r})$, são funções bases e C_{ij} , são os coeficientes de expansão.

Para que haja um equilíbrio entre a precisão e o tempo computacional gasto, é fundamental a escolha de um conjunto de funções base que descreva bem o sistema e possua quantidade de base adequadas. Sabe-se que quanto maior o número de funções empregadas para descrição de um sistema, melhor será essa representação, contudo, maior será o gasto computacional para descrevê-lo. Pode-se dizer que um conjunto menor de funções base cuja forma é mais apropriada para dado problema pode nos levar a uma solução similar a funções base maiores, e também garantindo um menor gasto computacional.

Os orbitais de KS, expandidos em orbitais numéricos centrados nos átomos, permitem descrever todos os elétrons e sua eficiência é semelhante aos esquemas de ondas planas e pseudopotenciais mais rápidos existentes e também apresenta um bom escalonamento de N tamanhos de sistemas, até milhares de átomos entre outras vantagens.⁶⁶ Os orbitais numéricos centrados nos átomos, que estão implementados no código Fritz-Haber Institute *ab-initio* molecular simulations (FHI-aims), assumem o seguinte formato,

$$\varphi_j(\mathbf{r}) = \frac{u_j(r)}{r} Y_{lm}(\vartheta, \phi), \quad (2.46)$$

onde o termo $Y_{lm}(\vartheta, \phi)$ é referente aos harmônicos esféricos hidrogenóides e o termo $u_j(r)$, que descreve a parte radial é numericamente determinado a partir da equação radial de Schrödinger,

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + v_i(r) + v_{cut}(r) \right] u_j(r) = \epsilon_j u_j(r) \quad (2.47)$$

sendo que $v_i(\mathbf{r})$ é o potencial com a forma da função radial e $v_{cut}(\mathbf{r})$ é o potencial de corte ou potencial de confinamento que assegura um decaimento suave para zero das funções de base, assim como a de suas derivadas. Outro benefício do potencial $v_{cut}(r)$ para cálculos de estruturas eletrônicas, ele faz com que as funções radiais passem a ser localizadas, justificando a definição da v_{cut} como potencial de confinamento, outras propriedades podem ser calculadas através do $v_{cut}(r)$, sendo demonstradas na sequência. Temos que a forma do potencial de confinamento é dada por,

$$v_{cut}(r) = \begin{cases} 0, & r \leq r_{onset}, \\ s \times \exp\left(\frac{w}{r - r_{onset}}\right) \times \frac{1}{(r - r_{cut})^2}, & r_{onset} < r < r_{cut}, \\ \infty, & r \geq r_{cut}. \end{cases} \quad (2.48)$$

em que o potencial de confinamento começa em r_{onset} e cresce gradativamente de forma suave, para infinito em r_{cut} . A extensão da atuação do potencial de confinamento é dada por $w = r_{cut} - r_{onset}$, onde s , que é o parâmetro energético, e w são pré-definidos, respectivamente em 200 Ha e 2,0 Å.

2.6 Pacote FHI-aims

No pacote FHI-aims, há dois arquivos de entrada o *control.in* Fig. 3, que permite definir o funcional de troca e correlação (Linha 05), se a carga do sistema é negativa, positiva ou neutra (Linha 06), se o spin é polarizado ou não (Linha 07), o padrão de mistura da densidade que pode ser linear ou *pulay* (Linha 14), também é possível definir as funções base (Linha 74 - 99). No exemplo dado, temos a configuração $\text{Ce}_{0,93}\text{Zr}_{0,07}\text{O}_2$ para o átomo de oxigênio, utilizou-se as funções base do tipo *light tier1*, entre outros *inputs*, para definir os parâmetros de convergência.

O outro arquivo de entrada é o *geometry.in*, Tab.1, onde são definidas as coordenadas cartesianas para todos os átomos do sistema, no nosso caso, moléculas e clusters. Na Tab.1, é apresentado o *geometry.in* da configuração $\text{Ce}_{0,93}\text{Zr}_{0,07}\text{O}_2$, sendo que essa configuração possui 45 átomos. A primeira coluna da Tab.1 é o número da linha de comando, em sequência as coordenadas de cada eixo x, y, e z e a última coluna é onde se define o espécie atômica empregada no cálculo.

Primeiramente, antes de iniciar os cálculos realizaram-se alguns testes para seis funções de base disponíveis no FHI-aims, que foram as seguintes: *light tier1* - (*L1*), *light tier2* - (*L2*), *light tier3* - (*L3*), *tight tier1* - (*T1*), *tight tier2* - (*T2*) e *tight tier3* - (*T3*) para os átomos de cério, zircônio e oxigênio. Uma das diferença entre essas bases é o seu raio de corte que para as funções base tipo *light* é de 5 Å e para a função base tipo *tight* é de 6 Å. Essas diferenças levam a um tempo computacional maior para as funções de base *tight*, no entanto, seus resultados são mais precisos em relação as funções de base *light*. Esses testes podem ser vistos no Apêndice[A], no qual compararam-se as energias de cada átomo livre para as diferentes funções base, após as análises realizadas no Apêndice[A] dos cálculos escolheu-se a função base. Os cálculos realizados nesse trabalho utilizaram a função base tipo *light tier2* ou *L2*. Assim, pode-se notar que mesmo a função do tipo *light* apresentou um desempenho bastante semelhante as funções do tipo *tight*.

Figura 3 – Arquivo de entrada, *control.in* da configuração $\text{Ce}_{0.93}\text{Zr}_{0.07}\text{O}_2$, com os *inputs* empregados no cálculo, e a função base utilizada no átomo de O, que é do tipo *light tier2*, as demais funções base do tipo *light tier*, estão comentadas, mas permanecem no *control.in*. As demais funções base para os átomos de Ce e Zr, não foram demonstradas nessa figura, mas são descritas no *control.in*, do mesmo modo, do átomo de oxigênio.

```

01 #control.in
02 #
03 # Physical model
04
05 xc          pbe
06 charge      0.0
07 spin        collinear
08 relativistic atomic_zora scalar
09 default_initial_moment hund
10
11 # SCF convergence
12
13 occupation_type gaussian 0.010
14 mixer         pulay
15 n_max_pulay   6
16 charge_mix_param 0.10
17
18 sc_accuracy_etot 1.00E-6
19 sc_accuracy_rho  1.00E-3
20 sc_accuracy_forces 2.50E-3
21 sc_iter_limit    500
22
23 # Relaxation
24 relax_geometry trm 2.50E-2
25 #####
26 # FHI-aims code project
27 # VB, Fritz-Haber Institut, 2009
28 #
29 # Suggested "light" defaults for O atom (to be pasted into
30 # control.in file). Be sure to double-check any results
31 # obtained with these settings for post-processing, e.g.,
32 # with the "tight" defaults and larger basis sets.
33 #####
34 species      O
35 # global species definitions
36 nucleus      8
37 mass         15.9994
38 #
39 l_hartree     4
40 #
41 cut_pot       3.5 1.5 1.0
42 basis_dep_cutoff 1e-4
43 #
44 radial_base   36 5.0
45 radial_multiplier 1
46 angular_grids specified
47 division     0.2659 50
48 division     0.4451 110
49 division     0.6052 194
50 division     0.7543 302
51 # division   0.8014 434
52 # division   0.8507 590
53 # division   0.8762 770
54 # division   0.9023 974
55 # division   1.2339 1202
56 # outer_grid 974
57 outer_grid 302
58 #####
59 # Definition of "minimal" basis
60 #####
61 # valence basis states
62 valence      2 s 2.
63 # valence basis states
64 valence      2 s 2.
65 valence      2 p 4.
66 # ion occupancy
67 #####
68 # Suggested additional basis functions. For production
69 # calculations, uncomment them one after another (the most
70 # important basis functions are listed first),
71 #
72 # Constructed for dimers: 1.0 A, 1.208 A, 1.5 A, 2.0 A, 3.0 A
73 #####
74 # "First tier" - improvements: -699.05 meV to -159.38 meV
75 hydro 2 p 1.8
76 hydro 3 d 7.6
77 hydro 3 s 6.4
78 # "Second tier" - improvements: -49.91 meV to -5.39 meV
79 hydro 4 f 11.6
80 hydro 3 p 6.2
81 hydro 3 d 5.6
82 hydro 5 g 17.6
83 hydro 1 s 0.75
84 # "Third tier" - improvements: -2.83 meV to -0.50 meV
85 # ionic 2 p auto
86 # hydro 4 f 10.8
87 # hydro 4 d 4.7
88 # hydro 2 s 6.8
89 # "Fourth tier" - improvements: -0.40 meV to -0.12 meV
90 # hydro 3 p 5
91 # hydro 3 s 3.3
92 # hydro 5 g 15.6
93 # hydro 4 f 17.6
94 # hydro 4 d 14
95 # Further basis functions - -0.08 meV and below
96 # hydro 3 s 2.1
97 # hydro 4 d 11.6
98 # hydro 3 p 16
99 # hydro 2 s 17.2
100 #####
101 # FHI-aims code project
102 # VB, Fritz-Haber Institut, 2009
103 #
104 # Suggested "light" defaults for Ce atom (to be pasted into
105 # control.in file). Be sure to double-check any results obtained
106 # with these settings for post-processing, e.g., with the "tight"
107 # defaults and larger basis sets.
108 #####
109 species      Ce
110 # global species definitions
111 nucleus      58
112 mass         140.116
113 #
114 ... (continua)

```

Fonte: Autoria própria.

Tabela 1 – Arquivo de entrada da configuração $\text{Ce}_{0,93}\text{Zr}_{0,07}\text{O}_2$, *geometry.in*, a qual possui 45 átomos e três espécies, sendo eles cério, zircônio e oxigênio.

Linha	-	x	y	z	Átomo
01	atom	3.778669	-1.290047	-3.948340	Ce
02	atom	4.803213	-1.761166	-2.261486	O
03	atom	2.174655	-2.762537	-3.565383	O
04	atom	0.348765	-2.501139	-2.647334	Ce
05	atom	2.349899	-0.005372	-4.610743	O
06	atom	0.379217	-2.666139	-0.415797	O
07	atom	-2.992885	-2.286511	-2.441735	Zr
08	atom	-1.546834	-3.770882	-2.018335	O
09	atom	-4.276031	-0.781588	-2.322289	O
10	atom	-4.677609	0.855767	3.043263	Ce
11	atom	-3.732025	2.557008	2.445023	O
12	atom	-5.620715	0.106729	1.290197	O
13	atom	-1.713225	-1.019571	3.427038	Ce
14	atom	-1.941827	-2.898629	2.179916	O
15	atom	-3.653773	-0.413892	4.299652	O
16	atom	-4.149174	-0.423121	-0.165262	Ce
17	atom	-1.649063	-3.291806	0.221305	Ce
18	atom	-2.968955	0.017776	1.752541	O
19	atom	-3.712152	-2.820041	-0.536377	O
20	atom	-0.215396	-0.677230	4.898601	O
21	atom	-1.514177	-1.418482	-3.482909	O
22	atom	-1.354604	0.669288	-2.120620	Ce
23	atom	-1.932264	-1.205739	-0.910563	O
24	atom	-0.222323	1.821592	-3.299646	O
25	atom	-1.858080	2.141894	1.301646	Ce
26	atom	-0.404911	3.675846	1.038076	O
27	atom	-2.949008	1.405218	-0.658156	O
28	atom	1.046567	0.643189	3.808895	Ce
29	atom	-0.948094	1.280395	3.152916	O
30	atom	0.363991	-0.950696	2.303510	O
31	atom	3.976094	2.023127	2.394217	Ce
32	atom	1.924636	1.292511	1.832917	O
33	atom	3.081719	1.337616	4.197611	O
34	atom	4.524723	-0.090020	-0.761864	Ce
35	atom	1.221497	-0.557871	0.334350	Ce
36	atom	1.978875	1.496033	-2.956599	Ce
37	atom	1.449249	3.032043	0.174895	Ce
38	atom	5.189638	0.999259	1.009161	O
39	atom	3.199769	-1.295472	0.307011	O
40	atom	4.110865	0.657362	-2.832040	O
41	atom	2.574463	1.081752	-0.740096	O
42	atom	0.771834	-0.435754	-2.071104	O
43	atom	1.813435	3.342069	-1.895691	O
44	atom	-0.225057	1.255371	-0.135269	O
45	atom	3.196411	3.631862	1.384905	O

Fonte: Autoria própria.

Capítulo 3

Resultados

Este capítulo está dividido em quatro seções: (3.1) Introdução; (3.2) Propriedades dos Átomos Livres: Ce, Zr e O; (3.3) Clusters $\text{Ce}_{15}\text{O}_{30}$ e $\text{Zr}_{15}\text{O}_{30}$; (3.4) Nanoclusters Mistos - $\text{Ce}_{15-n}\text{Zr}_n\text{O}_{30}$.

3.1 Introdução

Este trabalho tem como objetivo estudar as propriedades dos clusters de céria, zircônia e clusters mistos de céria-zircônia, utilizando a teoria do funcional da densidade (DFT). Adotou-se que clusters puros são clusters formados, por apenas um metal e oxigênio MO_2 , onde $M = \text{Ce}$ e Zr , essa definição foi adotada para diferenciá-los dos cluster mistos de céria-zircônia (ou clusters de óxidos mistos). Para entender o comportamento e carácter das ligações formadas entre os átomos $\text{Ce}-\text{O}$ e $\text{Zr}-\text{O}$, realizou-se um estudo sistemático, o qual auxiliou também nos estudos do código FHI-aims, utilizado nesse projeto.

Realizou-se um estudo das propriedades eletrônicas dos átomos livres de Ce, Zr e O, sendo a afinidade eletrônica (EA), potencial de ionização (IP) e a eletronegatividade de Mulliken (χ_M). Uma vez que essas propriedades se mantêm nos clusters puros e mistos, facilitará a compreensão do comportamento da formação das ligações químicas envolvendo esses átomos. Apesar da simplicidade, desses cálculos é preciso considerar a dependência da descrição do sistema em relação ao número de funções base. Tendo em vista essa dependência realizaram-se alguns testes, com o objetivo de obter a melhor descrição, dos átomos e dos sistemas estudados, sendo apresentados no Apêndice [A].

Os cálculos dos clusters puros, foram realizados com o objetivo de analisar as propriedades eletrônicas, energéticas e estruturais para definir os clusters iniciais para a construção dos clusters de óxidos mistos. Dentro das centenas de estruturas iniciais analisadas, selecionou-se quatro estruturas, sendo duas com a energia relativa putativa designadas como configuração putativa de mínimo global (pGMC - do inglês - *putative*

global minimum configuration)^I e duas estruturas originadas de fragmentos de *bulk*, os quais obedecem um padrão de simetria. Das estruturas que foram selecionadas duas são originadas dos clusters de cério e duas dos clusters de zircônia.

Após a seleção desses clusters, iniciou-se a construção dos clusters mistos de céria-zircônia. Como os sistemas estudados possuem 45 átomos, sendo 15 de metais optou-se pela construção de quatorze diferentes configurações. Aplicando essa estratégia foram geradas centenas de estruturas e as propriedades iniciais analisadas nessa etapa foram similares a dos clusters puros, porém aplicou-se uma nova análise a qual permitiu selecionar a configuração pGMC, dentro de todas as configurações construídas.

3.2 Propriedades dos Átomos Livres: Ce, Zr e O

Conforme a definição de Robert Mulliken, eletronegatividade pode ser uma média da energia necessária para remover um elétron de um átomo, dado em potencial de ionização (IP) e a energia liberada ao ganhar um elétron, dado em afinidade eletrônica (EA).^{3, 68, 69}

Um estudo sistemático sobre a eletronegatividade dos átomos livre de Ce, Zr e O é essencial para a descrição de algumas propriedades. Há vários métodos que definem eletronegatividade, por isso, pode-se afirmar que através da eletronegatividade é possível correlacionar diferentes propriedades químicas, neste trabalho optou-se pela eletronegatividade de Mulliken (χ_M),⁶⁸ devido a sua maior aplicabilidade em estudos teóricos.^{8, 70}

Para a obtenção da χ_M , realizou-se um estudo sistemático dessas propriedades, no Apêndice [A], devido aos problemas observados na descrição dos resultados dos cálculos iniciais, os quais não apresentaram uma descrição satisfatória das propriedades estudadas. Fomentados por um artigo suporte do manual do FHI-aims,⁷¹ optou-se por essa estratégia de variação do r_{onset} , o qual proporcionou a obtenção de valores mais próximos aos obtidos experimentalmente. Os resultados desse teste, estão na Fig. 20, que se localiza no Apêndice [A].

O potencial de ionização, foi usado para descrever a energia da retirada de um elétron de um átomo. Podemos dizer em outras palavras que é a energia mínima para retirar um elétron de um átomo em fase gasosa, e é dada por:

$$M_{(g)} \rightarrow M_{(g)}^+ + e_{(g)}^- \quad (3.1)$$

Há uma forte correlação entre o potencial de ionização e o raio atômico Fig. 4, quanto menor o raio atômico do elemento, maior será sua energia de ionização. A energia

^I Putativo - que se supõe o que não é; suposto, supositício.⁶⁷ O termo putativo é aplicado corriqueiramente nos estudos de clusters, com o mesmo sentido de sua definição, devido o fato que a configuração é um candidato a mínimo global, mas não afirmando que seja.

Figura 4 – Átomos de cério, zircônio e oxigênio, é seus respectivos raios atômicos e suas distribuições eletrônicas.

Fonte: Autoria própria.

de ionização, pode ser calculada usando a seguinte equação,

$$IP = E_{\text{tot}}(M_{(g)}^+) - E_{\text{tot}}(M_{(g)}), \quad (3.2)$$

onde $E_{\text{tot}}(M_{(g)}^+)$ é a energia relativa do átomo catiônico e $E_{\text{tot}}(M_{(g)})$ é a energia relativa do átomo neutro. Os resultados de potencial de ionização obtidos para os átomos de Ce, Zr e O, são 5,47, 6,48 e 14,10 eV, respectivamente, esses resultados são próximos aos valores experimentais Tab. 2 retratados na literatura.^{2,6,7} O átomo de oxigênio apresentou um desvio percentual de 4%, enquanto os átomos de cério e zircônio de 1% e 8%, respectivamente, esses desvios percentuais foram calculadas de acordo com os valores experimentais presentes na literatura. Com isso, obteve-se que o oxigênio é o átomo que possui maior IP, que é definida como a energia necessária para a retirar elétrons de outros átomos, seguido pelo zircônio e o cério que apresentam uma energia menor para IP. Algumas propriedades desses elementos podem influenciar nesse comportamento e um desses fatores pode ser a distribuição eletrônica, pois esses valores dependem dos orbitais atômicos envolvidos e o estado de oxidação do átomo, outro fator que influencia diretamente é o raio atômico. O raio atômico, influencia os resultados obtidos IP, pois átomos com raio grande, tem sua camada de valência mais distante do núcleo, fazendo que a força de atração coulombiana seja menor, do que a sofrida por átomos com raio menor. Por exemplo, o oxigênio que neste caso apresentou um $IP = 14,10 \text{ eV}$, isso pode ser devido ao fato que o seus elétrons estarem mais próximos do núcleo e consequentemente, sofrem uma forte atração coulômbica, o que não acontece com os demais átomos estudados devido seus raios serem maiores.

A afinidade eletrônica, pode ser definida como a energia necessária que um átomo, no seu estado fundamental, libera ou fornece para captura um elétron de outro átomo, pode ser descrita da seguinte forma,

por isso, em livros texto pode-se encontrar essa propriedade como "entalpia de captura de elétron". A afinidade eletrônica de um elemento é a diferença da energia, do átomo no

Tabela 2 – Átomos livres de Ce, Zr e O suas respectivas propriedades, calculadas teoricamente usando o funcional de troca e correlação PBE, comparando com os dados experimentais presentes na literatura, a eletronegatividade de Mulliken (χ_M), potencial de ionização (IP), a afinidade eletrônica (EA) e (Δ) os valores de desvio percentual em relação aos valores experimentais.²⁻⁸

	Cério		Zircônio		Oxigênio	
	PBE	Exp.	PBE	Exp.	PBE	Exp.
IP (eV)	5,47	5,54	6,48	6,84	14,10	13,61
Δ IP (%)	1		8		4	
EA (eV)	0,12	0,26	0,53	0,43	1,65	1,46
Δ EA (%)	54		23		13	
χ_M (eV)	2,80	2,90	3,51	3,63	7,87	7,28
$\Delta\chi_M$ (%)	3		3		8	

Fonte: Autoria própria.

seu estado neutro e carregado negativamente (aniônico), pode ser calculada aplicando a seguinte equação,

$$EA = E_{tot}(M_{(g)}) - E_{tot}(M_{(g)}^-), \quad (3.4)$$

onde $E_{tot}(M_{(g)}^-)$ é a energia do átomo aniônico. O valor da afinidade eletrônica, positiva indica que a energia do íon $M_{(g)}^-$ é mais baixa, consequentemente mais favorável do que a do átomo $M_{(g)}$ neutro. Um elemento tem a afinidade eletrônica maior se um elétron extra for adicionado, como ocorre com o átomo de oxigênio o elétron adicionado ocupa um orbital p próximo ao núcleo, com isso sofre uma forte atração devido a carga efetiva elevada. Calculou-se a afinidade eletrônica para os átomos de cério, zircônio e oxigênio, no qual para o oxigênio obteve-se um valor de 1,65 eV, é próximo ao valor experimental de 1,46 eV,^{2,3,7} para o cério e o zircônio obteve-se 0,12 eV e de 0,53 eV, respectivamente, enquanto os valores experimentais são 0,43 eV para o Zr e de 0,26 eV para o Ce^{II}.³⁻⁶ A diferença entre os valores dos metais e do oxigênio é devido ao tamanho do seu raio atômico que influencia diretamente no resultado, da mesma maneira que nos cálculos de energia de ionização, sendo que quanto menor o raio maior será sua afinidade eletrônica.

Com a energia de ionização e a afinidade eletrônica, calculou-se χ_M , para os átomos estudados, utilizou-se a seguinte equação,

$$\chi = \frac{IP + EA}{2}. \quad (3.5)$$

A eletronegatividade de Mulliken do átomo de cério obtida é 2,80 eV, de acordo com o artigos que definem a EA e IP, que são respectivamente 0,26 eV e 5,54 eV,^{2,4-7} o que

^{II} Há uma variação na literatura dos valores encontrados para o Ce, por isso adotou-se que o valor 0,26 eV referenciado em mais de um artigos.³⁻⁶

permitiu calcular a eletronegatividade do cério 2,90 eV. Para os átomos de zircônio e oxigênio os valores de χ_M na literatura são 3,63 eV e 7,28 eV,^{3,8} respectivamente, os valores obtidos foram 3,51 eV para o Zr e 7,87 eV para o O. Observou-se que o cério apresenta menor energia de potencial de ionização, com isso a energia necessária para remover um elétron é menor, do que a necessária para remover um elétron do Zr e O, consequentemente sua eletronegatividade é menor.

Sabe-se que a energia de ionização e a afinidade eletrônica são relacionados com os orbitais atômicos. Em clusters e moléculas existe uma dificuldade maior de ionizar sistemas com configurações ímpar de átomos, porque clusters com número par de átomos apresentam sua camada eletrônica fechada, em clusters essa é uma das maiores dificuldades enfrentadas para definir a eletronegatividade de Mulliken. Um benefício deste método é a possibilidade de obter uma diferença na eletronegatividade, de orbitais diferentes sobre o mesmo átomo ou a dependência de eletronegatividade em seu estado de hibridização.

Os desvios existentes entre a literatura e os valores obtidos teoricamente, neste trabalho são devido a diversos fatores (descrição dos átomos, vácuo, entre outros), sendo que alguns foram minimizados com a otimização do r_{onset} , pois a utilização do r_{onset} , padrão do pacote FHI-aims que para cério é 4,5 Å e para o zircônio e o oxigênio é 3,5 Å, apresentaram valores dispares dos relatados na literatura.

3.3 Clusters de $Ce_{15}O_{30}$ e $Zr_{15}O_{30}$

3.3.1 Configurações Atômicas dos Clusters $Ce_{15}O_{30}$ e $Zr_{15}O_{30}$

As configurações atômicas utilizadas para os clusters $Ce_{15}O_{30}$ e $Zr_{15}O_{30}$ foram cedidos, respectivamente, pelos alunos de mestrado, Israel Rosalino,⁷² e doutoranda, Larissa Zibordi Besse. Essas configurações foram gerados aleatoriamente por meio, de algoritmos estocásticos, sendo que o algoritmo utilizado na geração das estruturas foi o Algoritmo de Crescimento em Árvore (TGA - do inglês - *Tree Growth Algorithm*).⁷³ A obtenção das estruturas, foi a partir de um cluster com forma unitária menor, no qual é adicionado uma molécula de dióxido, nas posições do raio pré-determinado, por meio do cluster utilizado inicialmente.

Esse algoritmo pode gerar desde uma até milhares de configurações estruturais, por isso, aplicou-se outra estratégia a qual utiliza o critério de similaridade estrutural para excluir as estruturas que possuem as mesmas simetrias, o algoritmo *Similarite* é baseado na métrica Euclidiana. A métrica euclidiana avalia a similaridade estrutural das estruturas geradas pelo TGA, após a obtenção de uma quantidade "N" de estruturas, porque depende do raio empregado inicialmente, então esse valor pode variar. Após otimização dos cálculos reaplica-se o *Similarite*, que além de excluir pela similaridade estrutural, adota outras estratégias as quais baseiam-se em dois padrões o energético e o geométrico. Se os

clusters apresentarem estruturas iguais o de mais alta energia é descartado, caso algum dos parâmetros seja diferente a estrutura é mantida (pode haver exceções).

Após as análises de similaridade obteve-se 182 estruturas de céria e 172 estruturas de zircônia. Mesmo aplicando o *Similarite*, percebeu-se que dentro dessas estruturas há algumas estruturas similares devido as limitações desse algoritmo. Destas estruturas utilizadas inicialmente, utilizou-se também fragmentos de *bulks*, esses fragmentos foram montados pela Dra. Yohanna Seminóvski Pérez, pós-doutoranda no grupo *Quantum Theory Nanomaterials* (QThano). Os fragmentos utilizados são das estruturas mais estáveis relatadas na literatura dos óxidos de Ce e Zr, sendo a fluorita e a monoclinica, respectivamente. Além desses fragmentos de *bulks* outros também foram analisados.

A primeira propriedade analisada foi a energética, que permitiu selecionar 20 clusters com a energia relativa mais baixa comparada com a estrutura pGMC. Na próxima seção há uma descrição de como foi realizado esse procedimento. Dos vinte clusters selecionados, dez são clusters de céria e dez clusters zircônia. Realizou-se essa etapa para observar o comportamento desses clusters de óxidos. Os clusters foram ilustrados na Fig. 5, e os gráficos das análises dessas estruturas estão na Fig. 6. Os fragmentos de *bulks* estão na Fig. 6, sendo que o fragmento do óxido de cério é o ultimo cluster, com a energia relativa de 58,96 meV/f u, e o do óxido de zircônio é a segunda estrutura com a energia relativa de 15,50 meV/f u, porém após a relaxação a estrutura ficou retorcida perdendo sua simetria, diferentemente da estrutura originada da fluorita.

3.3.2 Propriedades dos Clusters $Ce_{15}O_{30}$ e $Zr_{15}O_{30}$

Com a obtenção das estruturas, há a necessidade de analisar suas propriedades. A energia relativa das estruturas dos óxidos puros e mistos, consiste no principal parâmetro energético observado nos clusters. Para o estudo da energia relativa das estruturas $Ce_{15}O_{30}$ e $Zr_{15}O_{30}$, os valores encontrados, foram comparados com o estado fundamental para selecionar as estruturas que apresentam menor energia, comparadas com as demais estruturas, que fizeram uso dos mesmos parâmetros de convergência. Das 182 estruturas de cério e 172 estruturas de zircônia analisadas, a estrutura que apresentou a energia mais baixa, denominou-se de estrutura putativa ou pGMC, com isso obteve-se a energia relativa de cada sistema. Para obter a energia relativa utilizou-se a seguinte equação,

$$\Delta E_{tot} = \frac{(E_{tot}^{Config. i} - E_{tot}^{Baixa})}{15}, \quad (3.6)$$

onde ΔE_{tot} é a variação da energia relativa total, $E_{tot}^{Config. i}$ é a energia total determinada para cada estrutura e E_{tot}^{baixa} é a energia do estado fundamental putativo e 15 é o número de unidades (ou f.u. fórmula unitária) de CeO_2 e ZrO_2 no cluster. Pode-se observar na Fig. 6, nos gráficos de energia relativa dos clusters céria e zircônia, que existem estruturas com energias muito próximas, vários fatores podem influenciar nessa tendência, quais foram

Figura 5 – Configurações estruturais de mais baixa energia para os clusters $Ce_{15}O_{30}$ e $Zr_{15}O_{30}$. As energias totais relativas em relação a configuração de menor energia, pGMC, estão indicadas abaixo de cada estrutura. Os átomos de Ce, Zr, e O estão indicados por esferas amarelas (Raio = 1,82 Å) verdes (Raio = 1,62 Å), e vermelhas (Raio = 0,74 Å), respectivamente.

Fonte: Autoria própria.

discutidos no decorrer dessa seção. A tendência de decaimento a zero das energias é devido a organização dos clusters ser da energia relativa mais alta para a mais baixa, manteve-se esse padrão para todas análises. A análise da energia relativa dos óxidos, baseia-se na energia do cluster pGMC, para descrever a energia dos outros sistemas.

Analizou-se cada estrutura, para selecionar as estruturas de mais baixa energia que foram utilizadas na segunda parte desse projeto, o qual necessitou de quatro estruturas, para fazer uma descrição mais robusta dos sistemas estudados. Sendo duas estruturas para cada óxido, as estruturas pGMC e as simétricas. Notou-se que mesmo aplicando o critério de similaridade antes da disponibilização das estruturas pelo integrantes do grupo *Quantum Theory Nanomaterials*, é possível observar que algumas estruturas são muito similares entre si. Este comportamento pode ser observado nas Fig. 6, onde as estruturas com a energia relativa putativa mais baixa, se encontra em zero e as demais estruturas

são comparadas dando essa tendência de decaimento da energia relativa das estruturas. É possível observar na Fig. 5 a alocação do O no centro destas estruturas.

Analizou-se as estruturas próximas ao cluster pGMC, para a escolha dos clusters representativos desses sistemas. Confirmou-se a existência de clusters com estruturas similares e com isso descartaram-se as estruturas com a energia relativa mais alta. Os clusters que apresentaram estruturas diferentes e mesma energia foram mantidos, sendo que os vinte clusters de menor energia estão na Fig. 5, organizados seguindo a ordem de energia da pGMC para a mais alta.

As análises estruturais dos clusters puros, são essenciais para a caracterização das estruturas e para avaliar se as mesmas possuem tendências estruturais que se mantêm nos clusters. As propriedades estruturais estudadas neste trabalho, foram o Número de Coordenação (CN - do inglês - *Coordenation number*) em número de vizinhos mais próximos (NNN - do inglês - *Number of Nereast Neighbours*) a distância média das ligações em, Å, representados pelo d_{av} , estes dois parâmetros são dependentes entre si devido a dependência do R_{cut} .⁷⁴ Pode-se definir d_{av} , como a distância média de ligação entre o átomos de Ce-O e Zr-O, e esta é uma das propriedades mais simples de serem obtidas por cálculos de mecânica quântica.

Pode-se notar na Fig. 6, que o d_{av} para os clusters, está disposto de maneira que sua variação é em função da energia relativa, sendo que as estruturas com a energia relativa mais baixas, apresentaram um d_{av} de 2,26 Å. Pode-se notar que há estruturas que apresentam uma tendência de manter o d_{av} em torno de 2,19 Å. Para a céria é de 2,04 Å para a zircônia, mas também pode-se notar essa tendência das estruturas manterem um d_{av} entre 2,04 - 2,05 Å para a zircônia, o que demonstra o crescimento das distâncias da ligação entre o Ce-O e o Zr-O.

Pode-se observar que o átomo de cério em comparação com o átomo de oxigênio não apresenta variações abruptas no d_{av} como é possível ver na Fig. 6, também é possível notar esse comportamento para os átomos de zircônio e oxigênio na Fig. 6. Essa propriedade tem influência no tamanho do cluster e pode ser calculada, dessa forma,

$$d_{av} = \frac{\sum_i d_{ij}}{N} < R_{cut}^i \quad (3.7)$$

onde d_{ij} é a distância entre o átomo i e o átomo j , sendo d_{av}^i a distância média de i . Esta propriedade tem uma influência sobre o tamanho do aglomerado, porque o comprimento da ligação mais longa e um número maior de átomos na estrutura resultam em um tamanho maior do cluster. Pode-se observar na figura como é feita a parametrização do cálculo, onde se define o átomo central do R_{cut}^i (é o raio definido pelo tamanho do átomo e uma parametrização) e com isso, é possível obter a distância das ligações, dos átomos dentro do raio de corte.

Figura 6 – Propriedades dos óxidos de zircônio e de cério, os gráficos estão dispostos da seguinte maneira primeiro gráfico óxido de cério e segundo óxido de zircônio e suas propriedades energéticas e estruturais I. Energia relativa, das estruturas em meV/f.u.; II. Valores médios do número de coordenação em número de vizinhos mais próximos em NNN; III. Distância média das ligações, em Å; IV. Parâmetro de ordem química das ligações e V. Raio médio do cluster em Å.

Fonte: Autoria própria.

De acordo com o crescimento da estrutura, o número de vizinhos em torno do átomo de Ce e de Zr aumenta, fazendo com que o número de coordenação aumente. O CN corresponde ao número total de átomos que se encontram próximos a um átomo central neste caso os átomos de O que estão próximos aos átomos metálicos. Pode-se observar na Fig. 7, onde o raio de corte utilizado no cálculo da distância média é empregado no cálculo de coordenação. Como estão sendo estudados clusters e nem todas estruturas são esféricas, esse valor atribuído ao raio médio pode ser fracionado. Para se calcular o valor de CN para os clusters puros utiliza-se a seguinte estratégia,

$$|d_{\min} - d_{\max}| \leq \frac{1}{2} (R_{cut}^i) \quad (3.8)$$

Figura 7 – Ilustração de como são realizadas as análises estruturais presentes nessa seção, sendo que na ampliação de uma parte de cluster ilustrativo, foram representados as análises de distância média (d_{av}), número de coordenação (CN) e o raio médio (R_{av}) representado no cluster.

Fonte: Autoria própria.

define-se o raio de corte igual $0,5 \text{ \AA}$, $d_{\min}$ é o átomo mais próximo do átomo de raio de corte central, $d_{\max}$ é o átomo mais distante do átomo central do raio de corte, R_i^{cut} é o átomo central e R_j^{cut} é o raio do átomo mais próximo. Para o número de vizinhos mais próximos na estrutura o raio de corte estabelecido anteriormente, têm que obedecer a essa definição.

Enquanto o CN considera as distâncias dos vizinhos, sendo iguais para todos os átomos em relação ao átomo central. O CN mais comum para Ce existente na literatura científica é entre 4,43 - 6,15 NNN,⁷⁵⁻⁷⁷ para sólidos e superfícies e para a zircônia entre 4,5 - 7,0 NNN Zr,⁷⁸⁻⁸⁰ para os mesmos tipos de estruturas que foram encontradas para a céria. Observou-se nos clusters uma tendência no CN do CeO_2 de 3,0 NNN, para a estrutura com a energia relativa putativa de 3,25 NNN, para ZrO_2 de aproximadamente 3,2 NNN, que foi mantida para estrutura putativa. Os valores obtidos nos cálculos não divergiram dos que estão presentes na literatura. É possível notar que o número CN não cresce indefinidamente, portanto, era esperado uma estabilização dos vizinhos em torno do Ce e Zr.

Outra propriedade estudada é o parâmetro de ordem química (σ), que faz a caracterização das distribuições dos átomos de Ce e O no clusters céria e das distribuições dos átomos de Zr e O no clusters de zircônia. Esta propriedade leva em consideração os tipos de interação entre metais que são do tipo homoatômicas, metal-oxigênio que são interações heteroatômicas e as oxigênio-oxigênio que também são interações do tipo homoatômicas. Sendo que, a principal interação que esperada é entre os metais-oxigênios, pois as interações heteroatômicas podem proporcionar benefícios, como a melhora na

seletividade, e estabilidade, entre outros. Essas interações podem ser obtidas da seguinte maneira no qual M representa os átomos de Ce e Zr,

$$\sigma = \frac{N^{M-M} + N^{O-O} - N^{M-O}}{N^{M-M} + N^{O-O} + N^{M-O}} , \quad (3.9)$$

onde N^{M-M} são as interações homoatômicas entre os metais, N^{O-O} são as interações heteroatômicas entre os oxigênios e N^{M-O} é o número total de interações heteroatômicas, entre os átomos M e O no cluster considerando apenas as interações dos vizinhos mais próximos obtidas, por meio do número de coordenação, dessa forma pode-se determinar a relevância de uma interação para a estrutura aqui estudada.

O comportamento do σ pode ser observado na Fig. 6, e verificar que as estruturas de céria apresentam uma tendência maior a ter interações do que as estruturas Zr-O. Os valores que representam essas interações são valores negativos e quando $\sigma = -1$, pode-se observar que o clusters apresentam somente interações heteroatômicas. É possível obter essa relação por meio, da Eq.(3.9), sendo que, quanto mais positivo for esse valor, haverá mais interações homoatômicas, nestes clusters e a mais frequente é entre os oxigênios. A estrutura putativa de zircônia, tem o σ igual a -1 diferente da céria que é aproximadamente $-0,75$, pois apresenta ligações homoatômicas entre os oxigênios.

Analizou-se também o raio médio (R_{av}), que apresenta uma relação direta com as interações que ocorrem nos clusters, pois calcula o crescimento do raio das partículas. Todos os clusters analisados nesta parte, contêm 45 átomos e como esses não são esféricos, não há um raio único para cada cluster. Desta maneira, considerou-se que o cluster possui dois raios R_1 e R_2 , que representam respectivamente a maior distância do centro de geométrico até a parte mais externa do cluster e a metade do diâmetro do cluster. Tem-se R_{av} que é a média desses dois raios, fazendo com que essas estruturas fossem consideradas esféricas. Para calcular o raio dos clusters usou-se a seguinte equação,

$$R_{av} = \frac{(R_1 + \frac{R_2}{2})}{2} . \quad (3.10)$$

Tais parametrizações podem ser observadas na Fig. 7 e devido ao fato que os clusters não são esféricos e por isso são feitas aproximações dos seus raios. Pode-se observar que o raio para os dois clusters está variando entre 4,0 - 11,5 Å, sendo que a maior concentração de estruturas esta entre 5,0 - 8,0 Å, tanto para a céria quanto para a zircônia. Esta semelhança pode ser dada ao fato que as estruturas analisadas apresentam a mesma quantidade de átomos na sua estrutura, mesmo o átomo de cério sendo maior que o de zircônio não há uma variação brusca neste parâmetro. Os clusters putativos apresentaram valores muito próximos, sendo de 5,6 Å para a céria e 5,41 Å para a zircônia. As estruturas analisadas possuem um tamanho muito parecido, de forma que é possível calcular seus respectivos tamanho utilizando as seguintes transformações: R_{av} é o raio do cluster, o diâmetro é duas vezes o raio e que $10 \text{ Å} = 1 \text{ nm}$, com isso tem-se que a maioria dos clusters

tem 2 nm. Mas pode-se observar pela Fig. 6 uma compactação dos clusters de menor energia, pois seu raio é a metade do valor do de maior energia relativa.

3.4 Nanoclusters Mistos - $Ce_{15-n}Zr_nO_{30}$

3.4.0.1 Construção dos Nanoclusters Mistos

Após as análises estruturais e energéticas, selecionaram-se as estruturas para a construção dos clusters de óxidos mistos. Das estruturas eleitas Fig. 8, duas foram estruturas putativas e duas simétricas. Optou-se pelas estruturas simétricas fluorita para a céria e monoclinica para a zircônia. A seleção ocorreu com base nas informações presentes na

Figura 8 – Cluster putativos para as quatro configurações estudadas. Sendo duas estruturas putativas calculadas para o cério e o zircônio e duas simétricas fluorita e monoclinica.

Fonte: Autoria própria.

literatura,^{25,32,81,82} as quais são designadas como estruturas mais estáveis na fase cristalina, destes óxidos. Também foram realizados cálculos, para confirmar esta estabilidade e bem como para outras estruturas simétricas, como por exemplo, estrutura anatase que é uma das três formas da estruturas cristalinas do dióxido de titânio.

Com a seleção das estruturas, iniciou-se a montagem dos clusters mistos. A montagem deu-se da seguinte forma, a configuração $Ce_1Zr_{14}O_{30}$, para estrutura putativa de céria selecionou-se aleatoriamente um átomo de cério, o qual foi substituído por um átomo de zircônio, esse processo foi repetido várias vezes. Para cada configuração há uma previsão de 100 conformações diferentes, sendo 25 para cada cluster inicial. Nesta seção serão apresentadas as 40 primeiras conformações, para as diferentes configurações, as demais conformações já foram feitas, mas estão em fase de análise.

Para realização das análises, alterou-se o n por x , para exprimir a porcentagem dos elementos cério e zircônio presentes nas configurações. Com isso, as configurações foram renomeadas da seguinte forma $Ce_xZr_{1-x}O_2$. Pode-se observar na Tab. 3, os valores atribuídos para x , para cada configuração.

Tabela 3 – Definição dos valores x , conforme a porcentagem de elementos no cluster.

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
x	0,07	0,13	0,20	0,27	0,33	0,40	0,47	0,53	0,60	0,67	0,73	0,80	0,87	0,93
$1 - x$	0,93	0,87	0,80	0,73	0,67	0,60	0,53	0,47	0,40	0,33	0,27	0,20	0,13	0,07

Fonte: Autoria própria.

A Fig. 9, é um exemplo de como foi realizado o procedimento de construção dos clusters mistos, sendo que a configuração representada é a $Ce_{0,93}Zr_{0,07}O_2$, a qual apresenta 1 átomo de cério e 14 de zircônio. A construção foi realizada da seguinte maneira, partindo da estrutura putativa ou simétrica da céria foi necessário retirar um átomo de Ce e substituir por um átomo de Zr, já partindo da estrutura de zircônia, foi necessário retirar 14 átomos de Zr e substituir por Ce, isso para a configuração $Ce_{0,97}Zr_{0,07}O_2$. As demais

Figura 9 – Construção dos clusters mistos a partir dos clusters iniciais. Realizou-se a construção dos clusters de óxidos mistos, substituindo a quantidade de átomos de uma espécie pela outra dependendo da quantidade de átomos de uma determinada especie, esta ilustrado como foi feito tal procedimento para configuração $Ce_{0,93}Zr_{0,07}O_2$, sendo que só foram selecionadas algumas estruturas aleatórias.

Fonte: Autoria própria.

configurações foram construídas da mesma maneira a diferença é quantidade de átomos substituídos em cada configuração. Foram construídas aproximadamente 100 estruturas para cada configuração, sendo que para as configurações $Ce_{0,93}Zr_{0,07}O_2$ e $Ce_{0,07}Zr_{0,93}O_2$ foram construídas aproximadamente sessenta estruturas para cada configuração.

Após as considerações necessárias, algumas propriedades foram estudadas para compreender melhor o comportamento dos clusters iniciais. E para que as demais estruturas, possam ser mais estáveis do que as obtidas inicialmente. Com isso, efetuaram-se algumas análises energéticas e estruturais, para entender o comportamento do cério e do zircônio nas configurações estudadas.

3.4.0.2 Propriedade Energética dos Clusters Mistos

As propriedades energéticas dos clusters, auxiliaram na escolha dos clusters putativos de óxidos mistos e da configuração que apresenta maior estabilidade de formação. A primeira propriedade calculada foi a energia relativa dos clusters mistos, para as diferentes configurações. Os arquivos de entrada foram montados seguindo os mesmos *inputs* do cálculo realizado para os óxidos puros, no qual foi selecionada a estrutura com a energia total mais baixa (estrutura pGMC) e a variação de energia foi realizada com base nessa estrutura. Para calcular a energia relativa para as diferentes configurações, utilizou-se a seguinte equação,

$$\Delta E_{tot} = \frac{(E_{tot}^{Config. i} - E_{tot}^{Baixa})}{15}, \quad (3.11)$$

a mesma utilizada para os clusters puros, sendo que cada variável esta definida abaixo da Eq.(3.6).

A energia obtida por meio, da Eq.(3.6) é a energia do cluster em relação ao cluster de menor energia. O cluster de menor energia é designado cluster putativo, ele é considerado o mínimo global putativo da configuração. Todos os clusters com a mesma configuração são comparados com o cluster putativo, assim se obtém a energia relativa do sistema. A energia é dada em eV por *f.u.* (formula unitária), que é a energia dada pelos dióxidos.

Pode-se observar na Fig. 10, que há energias próximas aos putativos, isso é devido as simetrias de alguns clusters serem bastante parecidas, pois foram empregados quatro clusters para a construção dessas configurações, o que influencia diretamente no comportamento dos mesmos. Pode-se observar na Fig. 10 que as estruturas mais próximas das extremidades apresentaram uma concentração maior de estruturas com a energia degenerada.

Observou-se também que os clusters que contêm mais átomos de cério tendem a ter energia mais próximas fazendo com que a variação não seja abrupta. As estruturas que apresentaram energias acima de 300 meV são originadas da estrutura simétrica do cério,

Figura 10 – Energia relativa dos cluster mistos, os triângulo vermelhos representam a energia dos clusters pGMC das quatorze configurações.

Fonte: Autoria própria.

esse comportamento é devido a alta simetria desses clusters a energia tende a ser elevada comparando-a com as estruturas putativas.

Com a obtenção das energias relativas, pode-se atribuir a cada configuração o cluster putativo Fig. 11. Observou-se um comportamento padrão dos átomos nas estruturas, sendo que, os átomos de cério preferem ficar nas extremidades dos clusters e os de zircônio se alocaem no centro. Vários fatores podem influenciar esse comportamento e um dos principais é o tamanho do raio atômico desses átomos, sendo que o cério possui um raio maior do que a do zircônio, fazendo com que ele crie uma tendência de segregar nas extremidades dos clusters. Esse comportamento manteve-se em todas as configurações pGMC, como pode-se observar na Fig. 11.

Nas misturas com a porcentagem próxima da metade de cério e de zircônia na configuração, há uma propensão dos átomos segregarem, formando *layers* de Ce e de Zr, como ilustrado na Fig. 11 na configuração $Ce_{0,53}Zr_{0,47}O_2$, onde houve a formação de *layers* de Zr na parte de trás do cluster, sendo que a frente é composta por átomos de Ce. Na configuração $Ce_{0,47}Zr_{0,53}O_2$ os átomos não formaram *layers*, mas sim ilhas de segregação onde os átomos de Ce se alocaem a direita e os de Zr a esquerda.

Outra propriedade calculada foi a entalpia de formação, com os resultados obtidos foi possível selecionar a configuração com melhor estabilidade e saber se essa formação ocorre de

Figura 11 – Clusters mistos de céria-zircônia, dispostas da configuração com 1 átomo de Ce a 14 átomos Ce, sendo ilustradas apenas as estruturas pGMC de cada configuração. Os átomos de Ce, Zr, e O estão indicados por esferas amarelas, verdes e vermelhas, respectivamente.

Fonte: Autoria própria.

forma espontânea ou não. Há na literatura vários estudos que aplicam a entalpia de formação para óxidos mistos, e uma grande parte desses estudos é aplicado em sólidos,^{44,83} tanto experimental quanto teoricamente. A entalpia de formação é responsável pela descrição da formação desses materiais, mostrando qual é a configuração mais termodinamicamente estável. A entalpia de formação dos cluster misto é calculada da seguinte maneira,

$$\Delta H_{mix} = E_{(Ce_xZr_{1-x}O_2)} - (1 - x)E_{ZrO_2} - xE_{CeO_2}, \quad (3.12)$$

onde ΔH_{mix} é a variação da energia da entalpia de formação, $E_{(Ce_xZr_{1-x}O_2)}$ é a energia total do cluster pGMC, $(1 - x)E_{ZrO_2}$ é a energia total do cluster de zircônia pGMC e xE_{CeO_2} é a energia total do cluster de céria pGMC. Nesse estudo não foram empregadas as análises térmicas, pois todos os sistemas foram calculados a 0 K, diferentemente das análises para sólidos feitas pelo Grau-Crespo,⁴⁴ que aplicou a mesma análise, proposta por Lee,⁸³ em seu estudo experimental.

Observou-se na Fig. 12 que os clusters com configuração com x variando entre 0,25 % e 0,60 % de concentração de cério em suas configurações apresentam uma entalpia de formação favorável para esses clusters. A formação dos clusters que se localizam nessa

Figura 12 – Entalpia de formação, das energias dos cluster putativos representados pelos losangos vermelhos e a linha azul é a interpolação das energias dos clusters putativos.

Fonte: Autoria própria.

região tende a ser termodinamicamente favorecida. Não foi encontrado na literatura um estudo sobre clusters de óxidos mistos, apenas sólidos e superfícies, os quais foram utilizados como referência neste projeto.

Com a Fig. 12, constatou-se que a configuração $Ce_{0,27}Zr_{0,87}O_2$ apresentou um comportamento distinto das demais estruturas, a sua energia de formação foi a mais baixa obtida, conseqüentemente sua formação se torna mais propícia do que as demais configurações. Os átomos de Ce, nessa configuração se localizam na superfície do cluster, mas não próximos dando um grau de liberdade maior aos átomos de Zr. Nos estudos de Hosokawa,⁴⁵ sobre composição de soluções sólidas de céria-zircônia com diferentes concentração de ambos metais, a estrutura que apresentou maior capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC), foi a configuração com 20 % mol de Ce em sua composição.

Esse valor é próximo ao valor obtido, porém, não é possível afirmar que tal composição apresentará o mesmo rendimento e estabilidade se for aplicada no desenvolvimentos de catalisadores. Nesse estudo não foram realizado análises que permitissem fazer afirmações sobre os prováveis desempenhos desse material. Mesmo sendo de grande interesse, a aplicação desse material, o foco desse projeto foi encontrar a concentração dos óxidos que

apresenta-se a melhor estabilidade de formação e que fosse termodinamicamente favorável, com o objetivo de encontrar a estrutura pGMC, representativa desses sistemas.

3.4.0.3 Propriedades Estruturais dos Clusters Mistos

As análises estruturais são de suma importância, pois a partir delas é possível observar o comportamento dos átomos nos clusters e propôr novas conformações. A distância média de ligação, foi a primeira análise realizada, a d_{av} tem uma dependência com o número de coordenação. Para entender o formalismo da distância média que é a mesma utilizada na seção dos óxidos puros, tem-se que definir o R_i^{cut} , que é dado pela distância do átomo centralizado i , esse raio de corte, depende da média do raio atômico das espécies i (átomo central) e j (que são os átomos vizinhos aos átomo central), essas dependências podem ser observadas na Fig. 7, onde está ilustrado o mecanismo utilizado pelo algoritmo para a obtenção dos valores de CN e d_{av} . Todos os raios que se encontram inseridos nesse R_{cut} , são considerados vizinhos e então calcula-se a distância entre eles baseando-se na equação a seguir,

$$d_{av}^i = \frac{\sum_j d_{ij}}{N} < R_{cut}^i \quad (3.13)$$

Pode-se observar o comportamento da distância média, para os óxidos mistos na Fig. 13, as quais foram dispostas da seguinte maneira o primeiro gráfico representa a distância média dos clusters e o segundo gráfico o número de coordenação, sendo que a cor preta são os valores totais, verde o Ce, azul o Zr e vinho o O, sendo que a linha vermelha representa os clusters pGMC.

O comportamento da distância média dos clusters putativos é dado pelo posicionamento do átomos de oxigênio no cluster. Na Fig. 13, pode-se observar que a curva do d_{av} total é semelhante a do oxigênio. O comportamentos das configurações em relação a concentração de átomos de Ce, mostra o quanto mais átomos Ce tem dentro das configurações maior será a distância média e há uma menor variação das outras estruturas.

Constatou-se por espécie de metal uma maior variação quando possuem menos átomos de determinado elemento. Como por exemplo, o d_{av}^{Ce} para a configuração de um cério para quatorze zircônios, apresenta uma grande variação da distância média nas estruturas dessa configuração em relação ao Ce. Vários fatores podem ter contribuído para esse comportamento, como a localização do átomo no cluster o tamanho do raio atômico, entre outros. Os valores de d_{av} , nos clusters mistos mantiveram-se próximos aos valores obtidos para os clusters puros, sendo entre 2,22 Å e 2,05 Å.

Na literatura os valores obtidos para as distâncias das ligações entre Ce—O, foram entre 2,33 Å e 2,29 Å, variando a concentração de cério de 75 % a 25 % e entre Zr—O, as ligações foram entre 2,24 Å e 2,21 Å, nas mesmas condições.²⁰ Os resultados presente na

Figura 13 – Distância média das ligações por espécie para às diferentes configurações, número de coordenação total e por espécie para cada configuração.

Fonte: Autoria própria.

literatura foram obtidos para sistemas *bulks* de fluorita, para óxidos mistos de Ce–Zr, sendo que *bulks* apresentam uma alta simetria é pertinente que os valores obtidos para esses sistemas seja maiores, do que os obtidos para os clusters.

Como já citado anteriormente o número de coordenação e a distância média, possuem essa dependência com R_{cut}^i , pré-estabelecido na distância média das ligações em relação ao átomo central i , ilustrado na Fig. 13. Para calcular o número de coordenação pode-se utilizar o mesmo formalismo empregado para os clusters puros. O CN é o número de vizinhos mais próximos a determinado átomo e para o calcular o CN total, é necessário fazer a média da quantidade de vizinhos em relação a quantidade de átomos do cluster. O cálculo do número de coordenação, não é tão trivial, mas pode-se calcular da seguinte forma,

$$|d_{\min} - d_{\max}| \leq \frac{1}{2} (R_i^{\text{cut}} + R_j^{\text{cut}}). \quad (3.14)$$

Definiu-se os termos utilizados na Eq.(3.8), a qual foi utilizada nos clusters de óxidos puros. O raio é pré definido com base nos raios dos átomos, empregados na construção dos clusters, onde $d_{\min}$ é a distância do átomo mais próximo do átomo i dentro do raio e $d_{\max}$ é a distância do átomo mais distante do átomo i dentro do raio de corte. Para o input do cálculo é utilizado um raio para parametrização que é de 0,5 Å.

Na Fig. 13, o número de coordenação total para os clusters putativos apresenta

uma variação muito pequena, e os átomos que contribuem para essa variação são os átomos de oxigênio. O gráfico está disposto da seguinte maneira, o primeiro é o CN total do clusters e a linha vermelha representa os clusters putativos, para as diferentes configurações, os demais gráficos são as contribuições por espécie nos clusters. O segundo gráfico são as contribuições dos átomos de cério, o terceiro do zircônio e o quarto do oxigênio. Os oxigênios nestes clusters são os átomos que contribuem para o comportamento da curva do CN total devido a sua distribuição dentro do cluster. A configuração que apresentou o maior número de vizinhos é a mesma estrutura que apresentou um comportamento distinto na curva da entalpia de formação, caso ela se mantenha como a estrutura putativa para essa configuração, será estudada mais detalhadamente.

Analizou-se o parâmetro de ordem química, a análise dessa propriedade é importante para entender o comportamento das interações dentro das diferentes configurações dos clusters. O parâmetro de ordem química permite obter a quantidade de interações homoatômicas e heteroatômicas, a análise é igual a realizada para os óxidos puros, a diferença é que M representa tanto os átomos de cério, quanto os de zircônio. O parâmetro de ordem de química, pode ser calculado com a seguinte equação,

$$\sigma = \frac{N^{M-M} + N^{O-O} - N^{M-O}}{N^{M-M} + N^{O-O} + N^{M-O}} \quad (3.15)$$

sendo que a definição dos termos se encontram abaixo da Eq.(3.9), na seção dos óxidos puros.

Após a análise, observou-se que os clusters de óxidos mistos tendem a manter o mesmo comportamento dos puros, em relação as interações homoatômicas entre os átomos de O. Dentro das conformações analisadas, não existe interações do tipo homoatômicas entre os metais. Na Fig. 14 é possível observar que a maioria dos clusters putativos para as diferentes configurações têm uma pequena variação do σ e que apenas 5 estruturas apresentam somente interações do tipo heteroatômicas.

Mesmo com as variações dos valores de σ a configuração de $Ce_{0,47}Zr_{0,53}O_2$ é a estrutura com mais interações do tipo homoatômicas, mas essas interações são aproximadamente 13 % do total de interações dentro deste cluster, as demais estruturas apresentam menos do que 6 % interações homoatômicas. Assim, tem-se que os valores de σ , estão próximos aos esperados. As ligações heteroatômicas nos óxidos mistos de céria-zircônia aumentam a atividade catalítica deste sistema para reações de oxi-redução, em comparação com as nanopartículas unitárias de CeO_2 ,⁴⁸ pois, a formação de ligações do tipo heteroatômicas pode desempenhar um papel crítico na melhoria da seletividade, atividade catalítica em comparação com as interações heteroatômicas, aumentando a vacância dos sistema.

Para obter o raio dos clusters mistos foi necessário empregar a mesma estratégia utilizada nos óxidos mistos, como os clusters não são esféricos, para obter os valores dos raios dos clusters, é necessário fazer algumas aproximações. Partindo do mesmo princípios

Figura 14 – Parâmetro de ordem química, onde os triângulos pretos representam os cluster com diferentes energias e os triângulos vermelhos representam os clusters putativos.

Fonte: Autoria própria.

que foi empregado nos cálculos do raio dos clusters puros, sabe-se que clusters obtidos não são esféricos neste trabalho possuem 45 átomos, com isso, é possível obter comportamentos das configurações em relação a mistura em razão com as estrutura empregada inicialmente. O raio para os clusters de óxidos mistos, pode ser calculado da seguinte maneira,

$$R_{av} = \frac{(R_1 + \frac{R_2}{2})}{2}, \quad (3.16)$$

onde, definiu-se os termos abaixo da Eq.(3.10). Na Fig. 7, ilustrou-se como é realizado o cálculo do R_{av} , o exemplo é de um clusters com menos formulas unitárias do que os estudados nesse trabalho, porém as aproximações são realizadas da mesma forma.

Os raios obtidos para os óxidos mistos variaram de acordo com as estruturas iniciais, com valores entre 5,1 Å e 5,8 Å. Pode-se observar que a variação é menor do que a observada para os óxidos puros, isso se deve ao fato que as estruturas não são alongadas e não houve quebra na simetria das estruturas. Há um aumento do raio para os clusters putativos conforme, pode ser observado na Fig. 15. Essa variação deve-se ao fato que os átomos de cério são maiores do que os de zircônio e preferem ficar segregados nas extremidades das estruturas, diferentemente dos átomos de zircônio, como mencionado tendem a se alocarem no centro do clusters, apenas em alguns casos ele segue outra conformidade.

Com os valores do raio médio dos clusters mistos putativos, pode-se obter os valores do diâmetro desses clusters, da mesma forma que foi obtido para os clusters puros. As estruturas analisadas possuem raio médio muito parecidos, com isso é possível calcular seus respectivos tamanhos utilizando as seguintes transformações, R_{av} raio médio do cluster, o

Figura 15 – Raio médio dos clusters, onde os triângulos pretos representam os cluster com diferentes energias e os triângulos vermelhos representam os clusters putativos

Fonte: Autoria própria.

diâmetro igual a duas vezes o raio e que $10 \text{ \AA} = 1 \text{ nm}$. Dessa forma temos que a maioria dos clusters possui 1 nm e o maior cluster possui 1,2 nm. Observando a Fig. 15, pode-se constatar que existe uma compactação dos clusters que possuem mais zircônio, além do raio atômico ser menor a alocação dos átomos no centro do clusters, pode ter contribuído nesse comportamento.

3.4.0.4 Propriedades Eletrônicas dos Clusters Mistos

Devido as limitações da análises de carga Mulliken^{III}, neste trabalho, utilizou-se a análise de carga Hirshfeld (Q_H) para verificar possíveis transferências de cargas entre os átomos de Ce, Zr, e O. Para estudar as distribuições de carga e as transferências de carga em sistemas como clusters, o modelo escolhido para a análise de carga deve fornecer cargas atômicas parciais confiáveis. Valores negativos de cargam indica que o átomo perdeu carga, sendo que valores positivos indicam o ganho de carga. A análise de carga de Hirshfeld no pacote FHI-aims, baseia-se na ideia que a divisão da densidade de carga para o potencial eletrostático, usando a densidade dos elétrons do átomo livre $n_{at}^{free}(\mathbf{r})$.

Para obter uma transferência de carga da densidade de elétrons, calcularam-se as cargas de Hirshfeld, Q_H , para todas as espécies químicas. Optou-se pela análise da

^{III} Realizou-se a análise de carga de Mulliken, porém devido ao fato das descrições variarem em relação a função base utilizada, porque as cargas são baseadas no particionamento da matriz de sobreposição dos orbitais atômicos, por isso, as cargas sofrem alterações em relação a função base empregada. Optou-se apenas pela utilização dos resultados obtidos nos cálculos de Hirshfeld.

densidade de elétrons Hirshfeld, por ser bastante robusta com variações muito menores em relação ao tamanho do conjunto de funções base, que a análise de carga de Mulliken. Na Tab. 4, pode-se observar as cargas de Hirshfeld para os clusters mistos, sendo que para os metais a variação das cargas é entre 0,650 e 0,776, essa variação é devido a coordenação dos átomos ser diferente para cada configuração, consequentemente para cada átomo.

Tabela 4 – Transferência de cargas de Hirshfeld, para os clusters puros e mistos das estruturas pGMC.

Configuração	$Q_H^{Ce}(e)$	$Q_H^{Zr}(e)$	$Q_H^O(e)$
$Zr_{15}O_{30}$	-	0,714	-0,357
$Ce_{01}Zr_{14}O_{30}$	0,698	0,725	-0,362
$Ce_{02}Zr_{13}O_{30}$	0,754	0,714	-0,360
$Ce_{03}Zr_{12}O_{30}$	0,776	0,693	-0,355
$Ce_{04}Zr_{11}O_{30}$	0,757	0,680	-0,350
$Ce_{05}Zr_{10}O_{30}$	0,734	0,683	-0,350
$Ce_{06}Zr_{09}O_{30}$	0,728	0,676	-0,349
$Ce_{07}Zr_{08}O_{30}$	0,682	0,696	-0,345
$Ce_{08}Zr_{07}O_{30}$	0,692	0,662	-0,339
$Ce_{09}Zr_{06}O_{30}$	0,711	0,664	-0,346
$Ce_{10}Zr_{05}O_{30}$	0,710	0,692	-0,352
$Ce_{11}Zr_{04}O_{30}$	0,680	0,662	-0,338
$Ce_{12}Zr_{03}O_{30}$	0,692	0,650	-0,342
$Ce_{13}Zr_{02}O_{30}$	0,678	0,654	-0,338
$Ce_{14}Zr_{01}O_{30}$	0,688	0,688	-0,344
$Ce_{15}O_{30}$	0,674	-	-0,337

Fonte: Autoria própria.

A análise de Hirshfeld indica que, para a maioria dos casos, a transferência de carga segue a tendência da eletronegatividade de Mulliken, ou seja, $\chi_M = 7,87$ (O), 3,63 (Zr) e 2,80 (Ce), sendo que apenas três configurações não seguiram esse comportamento. Observou-se que essa disparidade das cargas dos átomos de Ce e Zr para esses três clusters pGMC, foi devido ao número de coordenação dos átomos de Ce ser maior do que a coordenação observada para os átomos de Zr dentro desses clusters.

Existe uma forte dependência das cargas em relação a coordenação dos átomos fazendo com que a transferência, seja independente para cada átomo (da mesma espécie), no entanto a carga é dependente da coordenação desses átomos. Os átomos com um número de coordenação grande apresentam uma carga menor do que o esperado, devido o aumento ou a diminuição de átomos para a transferência de carga. Pode-se observar na Tab.4, que a transferência de carga dos átomos de O que deveria aumentar em relação a coordenação, porém não notou-se esse comportamento para as configuração com 7 e 12 átomos de Ce, que são as configurações com a maior coordenação para os átomos de O, pois o parâmetro de ordem de química, análise as interações que ocorrem nos clusters e para

essas estruturas apresentou valores dispares da tendência observada nos outros sistemas, o número de interações dentro desses sistemas, não permitem que a carga átomos de O, seja diferente das demais configurações. As estruturas que não seguiram o comportamento observado foram as 1, 7 e 14 átomos de Ce, são as únicas estruturas que não seguiram a eletronegatividade de Mulliken, isso ocorreu devido a coordenação dos cátions, pois os átomos de Ce apresentaram maior coordenação do que os átomos de Zr.

Para entender o comportamento das alterações nos estados eletrônicos após a formação da liga de cério-zircônio, a densidade de estados foi calculada para todas as configurações de menor energia, Fig. 16, sendo que a primeira configuração e a última são referentes as estruturas pGMC dos clusters puros. Na Fig. 16, estão representados apenas a projeção da densidade de estados dos sistemas pGMC.

A estrutura da banda do cluster de zircônia na Fig. 16, indica que na banda de valência os principais contribuições do estado Op são derivados dos estados $2p$ do O, e na banda de condução a maior contribuição dos estado Zrd é derivado dos estados $4d$ do átomo de Zr, porém os picos situados na banda de valência do intervalo de $-4,5\text{ eV}$ a 0 eV são principalmente devidos os estados $2p$ do O, enquanto que aqueles localizados de $-4,5\text{ eV}$ a $-1,5\text{ eV}$ são estados $4d$ do Zr. Observa-se uma mistura entre os estados $2p$ do O e os estados vizinhos $4d$ do Zr, indicando a existência de ligação covalente.

Devido a presença da banda f vazia do Ce, próxima ao HOMO (em inglês - *Highest occupied molecular orbital*), pode-se afirmar que a configuração iônica é portanto, $Ce^{4+}4f^05d^0$, e pode-se esperar que os estados excitados de f e d desempenhem um papel importante na reatividade química. A estrutura de banda d dos óxidos de lantanídeos podem apresentar uma banda f semelhante, sendo que os orbitais se tornam cada vez mais localizados conforme segue-se a tabela periódica em sentido a direita.

A banda de valência da céria é composta na sua maior parte, pelo estado $2p$ do O, similar a observada para o zircônio, porém em um intervalo menor de $-3,5\text{ eV}$ a 0 eV e contribuições dos estados d -Ce e f -Ce derivados dos estados $5d$ e $4f$ do Ce que se intercalam nesse mesmo intervalo. A banda de condução é caracterizada pelos pico dos estados $4f$ do Ce de $1,5\text{ eV}$ a $3,0\text{ eV}$, e contribuições dos estados $2p$ dos O no intervalo de $2,0\text{ eV}$ a $3,0\text{ eV}$.

Para os óxidos mistos na banda de valência as principais as contribuições vêm dos estados $2p$ do O, porém os picos situados dentro do intervalo de $-4,5\text{ eV}$ a 0 eV são dos estados $4d$ derivados do Zr e $4f$ e $5d$ derivados do Ce. Sendo que para os óxidos mistos na banda de valência há contribuições dos estados $4d$ dos átomos de Zr da estrutura $Ce_{0,07}Zr_{0,93}O_2$ a $Ce_{0,80}Zr_{0,20}O_2$, porém a intensidade desses picos diminuem e ocorre uma sobreposição dos estados $5d$ do Ce. As configurações a partir de $Ce_{0,27}Zr_{0,73}O_2$, apresentam uma contribuição dos estados f do cério localizados de $-3,5\text{ eV}$ a 0 eV , a intensidade da contribuição é dependente da quantidade de cério na estrutura.

Figura 16 – Densidade de estados dos clusters putativos dos óxidos puros e mistos das estruturas pGMC, dispostas do $Zr_{15}O_{30}$ a $Ce_{15}O_{30}$.

Fonte: Autoria própria.

A banda de condução com as contribuições dos estados $4f$ do Ce, porém há uma atenuação nos picos situados no intervalo de $1,5\text{ eV}$ a $3,2\text{ eV}$, com a inserção de átomos de

Zr, ocorrendo a diminuição da largura da banda. Isso ocorre, pela devido as contribuições dos elétrons do estado $4d$ do Zr, pois quando aumenta a quantidade de átomos de Zr, surge um pico do estado $4d$, entre $5d$ e $4f$ do Ce, levando o orbital de $4f$ a se atenuar.

3.4.0.5 Frequências Vibracionais dos Clusters Puros e Mistos

Para verificar se os clusters puros e mistos, são candidatos efetivos a mínimos globais, utilizou-se como ferramenta o cálculo de frequência vibracional, que permite verificar se as estruturas são mínimos locais.⁵¹ Os cálculos de frequência vibracional, são indicados para sistemas não periódicos como moléculas e clusters. Um cluster pode ser considerado um mínimo local se suas frequências vibracionais forem positivas (Não possui frequências imaginárias). Com isso há a possibilidade desse cluster ser um mínimo global é maior permitindo a afirmação que essa estrutura encontrada na amostragem é a estrutura mais estável.

Para realizar os cálculos utilizou-se o código FHI-aims, que em sua implementação possui um *input*, para calcular a frequência vibracional. O cálculo de frequência vibracional utiliza a diagonalização de matrizes Hessianas, que são construídas com base no método de diferenças finitas. Então aplica-se um deslocamento de $\pm 0,001 \text{ \AA}$, nos eixos x , y e z para cada átomo. Os sistemas estudados devem obedecer o formalismo de vibração, pois a energia vibracional de N -átomos é dado pela soma $3N - 6$, onde 6 corresponde as três translações e três rotação livre da molécula, próximo a zero.

Na Fig. 17, as curvas pretas representam os clusters pGMC, tanto puros, quanto mistos, e as curvas vermelhas são correspondentes aos clusters originados de fragmentos de *bulks*. Existem estudos experimentais na literatura, que podem auxiliar na contextualização destas curvas, como as análises *Infra-red*.^{84,85} Pode-se observar na Fig. 17, que há uma tendência de diminuição no número de ondas, com o aumento da quantidade de átomos de cério, há na literatura trabalhos que relatam a mesma tendência observada.^{84,85} Porém as intensidades não podem ser comparadas, devido aos óxidos estarem em estado sólido com uma cristalografia definida, fazendo com que as vibrações sigam um padrão devido a angulação das ligações.

O espectro vibracional para o cluster de Zr puro, exibe uma intensidade com um máximo de 687 cm^{-1} , com um ombro definido em aproximadamente 677 cm^{-1} e componentes a 546 , 654 , 722 e 782 cm^{-1} , para a estrutura pGMC. Porém, o cluster simétrico de Zr, exibe uma absorção intensa em 673 cm^{-1} , com ombro em 658 cm^{-1} e componentes a 590 , 699 , 717 , 740 e 772 cm^{-1} . Quando o teor de Zr aumenta, o pico principal muda sistematicamente para energias mais elevadas. Assim, o espectro do cluster com 63% de Zr, mostra um aumento na absorção, o máximo aparece em 647 cm^{-1} , sendo a configuração com o espectro mais próximo do cluster de Zr. O espectro vibracional do

Figura 17 – Frequência vibracional dos clusters puros e mistos, sendo que as configurações putativas para os clusters mistos e os puros, foram representados os clusters pGMC e o simétrica empregados nas construção dos clusters mistos.

cluster misto com aproximadamente 50% de Ce, apresenta uma atenuação da intensidade de absorção, sendo que há duas absorções intensas em 524 e 647 cm^{-1} . No entanto as demais configurações não variam muito em relação ao cluster de céria apenas em relação ao número de onda que aumenta em relação a concentração de átomos de Zr.

O espectro vibracional dos cluster de Ce da estrutura pGMC, exibe uma ampla absorção com um máximo de cerca de 532 cm^{-1} , com um ombro definido em aproximadamente 556 cm^{-1} e componentes a 451, 605, 615 cm^{-1} . A máxima absorção da estrutura simétrica é próxima de 570 cm^{-1} , com um ombro definido em aproximadamente 564 cm^{-1} . Na literatura a ocorrência de um máximo em 360 cm^{-1} ,⁸⁵ indica a formação de uma fase semelhante a fluorita. Como pode-se observar na Fig. 17, a estrutura simétrica do cério, tem um componente em 357 cm^{-1} , sendo que esse componente pode ser uma evidência da simetria mantida nesse cluster.

Capítulo 4

Conclusão

Neste trabalho, foram realizados cálculos de química de quântica *ab initio* com base na teoria do funcional da densidade utilizando o funcional de troca-correlação proposto por Perdew-Burke-Ernzerhof, para o estudo das propriedades estruturais (coordenação, comprimento de ligação, raio, parâmetro de ordem química, etc), energéticas (energia de ligação, entalpia de formação para os óxidos mistos, etc), eletrônicas (densidade de estados, carga de Hirshfeld, etc) e frequências vibracionais de clusters de óxido de cério ($\text{Ce}_{15}\text{O}_{30}$), óxido de zircônio ($\text{Zr}_{15}\text{O}_{30}$), e óxidos mistos de cério-zircônio ($\text{Ce}_{15-n}\text{Zr}_n\text{O}_{30}$), para $n = 1, 2, 3, \dots, 14$. Portanto, um grande número de cálculos foi realizado com o objetivo de entender e caracterizar todas as propriedades mencionadas acima. A seguir, vamos realizar um sumário somente das principais conclusões obtidas ao longo do trabalho.

Em princípio poderíamos esperar que as estruturas mais estáveis para os óxidos de cério e zircônio fossem fragmentos dos sólidos cristalinos mantendo as simetrias do mesmo, entretanto não é o caso, mas algumas características dos sólidos são preservadas, exemplo, coordenação dos cátions no caroço das partículas, as superfícies dos clusters possuem um maior número de átomos de oxigênio, os quais estão duplamente coordenadas em sua grande maioria. A formação de ligações químicas entre os cátions e átomos de oxigênio é preservada, entretanto, existem alterações em seus comprimentos e número de ligações (redução da coordenação).

Para os óxidos de cério, têm-se que as estruturas mais estáveis formam estruturas com alto grau de desordem devido à grande redução do número de coordenação dos átomos de cério em comparação com a coordenação na estrutura cristalina, entretanto, a formação das ligações químicas iônicas entre os átomos de oxigênio e cério são preservadas com pequenas alterações em suas magnitudes. Para estruturas de mais alta energia, exemplo, $16,72 \text{ meV}/f.u.$, há a formação de clusters com características estruturais muito similares as encontradas no sólido de óxidos de cério (fluorita), ou seja, a formação de estruturas por camadas devido a estabilidade do tri-layer, $-\text{O}-\text{Ce}-\text{O}-$.

Em contraste com CeO_2 , as estruturas cristalinas de ZrO_2 possuem baixa simetria, onde os átomos de Zr possuem baixo número de coordenação. Portanto, estas características estão também presentes nas estruturas de mais baixa energia dos cluster de $\text{Zr}_{15}\text{O}_{30}$. Para o caso particular dos clusters de óxidos de zircônio foi observada a formação de lacunas nas proximidades do centro do cluster, o que ser explicado devido a existência de alguns átomos de zircônia na superfície do cluster.

Para os clusters de óxidos mistos de cério-zircônio obteve-se que a energia de formação é negativa para todas as composições, ou seja, é energeticamente favorável a formação da liga. Com as análises de vibracionais, foi possível confirmar que as configurações pGMC, são todas mínimos locais de suas configurações, dado esse fato pode-se considerar que são possíveis mínimos globais. Com a concentração de Ce, maior que a de Zr, os espectros vibracionais apresentam uma diminuição no número de ondas devido ao tamanho do Ce e das ligações formadas nesses clusters.

Partindo do cluster de menor energia do óxido de zircônio, foi obtido que a substituição de um átomo de Zr por Ce diminui a energia de formação do mesmo, sendo que o átomo de Ce fica localizado preferencialmente na superfície do cluster de zircônio. Este processo ocorre também para a substituição de 2, 3, e 4 átomos de Zr por átomos de Ce, e a mesma característica estrutural é preservada, ou seja, os átomos de Ce possuem preferência pelas posições localizadas na superfície da partícula. Um aumento na composição de cério provoca lentamente uma redução na energia de formação da liga, a qual se intensifica à partir da composição 80 % de zircônio e atinge o valor zero no cluster de cério, o que é esperado pela própria definição de energia de formação.

Temos que a substituição de um ou até três átomos de Ce por átomos de Zr nos clusters de óxido de cério também diminui a energia de formação, entretanto, os átomos de Zr possuem maior preferência pela região central do cluster. Para a composição de aproximadamente 50 % de Ce e Zr, observou-se a segregação dos cátions, ou seja, existe a formação de *layers* com a composição $\text{Ce}_{0,53}\text{Zr}_{0,47}\text{O}_2$ ou a segregação nas superfícies dos cluster, exemplo, $\text{Ce}_{0,47}\text{Zr}_{0,53}\text{O}_2$.

Obteve-se que o comprimento médio de ligação entre átomos aumenta com o aumento da composição do cério, ou seja, a medida que átomos de Zr são substituídos por átomos de Ce no cluster, existe um aumento gradual (quase linear) do comprimento médio de ligação devido ao maior raio atômico do átomo de Ce em comparação com Zr. Observou-se que não existe correlação entre as estruturas de menor energia e o tamanho da partícula, ou seja, estruturas compactas não fornecem necessariamente as configurações de menor energia.

Contudo, esse trabalho sobre o óxido misto de céria e zircônia, foi realizado com o intuito de entender melhor o comportamento dessa mistura na escala nanométrica, as quais podem favorecer algumas propriedades que não são observadas em macroescala.

Foram obtidos valores e tendências próximos aos relatados na literatura para algumas propriedades estruturais e eletrônicas. Com isso, tem-se que a principal contribuição desse trabalho é apresentar o comportamento desse material para futuras aplicações, sendo como suporte para catalise ou como catalisador, entre outras aplicações.

Referências

- 1 JENA, P.; CASTLEMAN, A. W. **Nanoclusters: a bridge across disciplines**. Oxford: Elsevier, 2011. 700 p.
- 2 MARTIN, W. C.; ZALUBAS, R.; HAGAN, L. **Atomic energy levels - the rare-earth elements**. Washington: US Department of Commerce, 1978. 422 p. (National Bureau of Standards Reference Data Series: NSRDS-NBS 60).
- 3 PARR, R. G.; PEARSON, R. G. Absolute hardness: Companion parameter to absolute electronegativity. **Journal of the American Chemical Society**, v. 105, n. 26, p. 7512–7516, 1983.
- 4 DINOV, K.; BECK, D. R.; DATTA, D. Electron affinities of six bound states of Ce^- formed by attachment of 6p and 5d electrons to Ce. **Physical Review A**, v. 50, n. 2, p. 1144–1148, 1994.
- 5 O'MALLEY, S. M.; BECK, D. R. Electron affinities and e1 f values for 15 bound states of Ce^- formed by 6p and 5d attachment. **Physical Review A**, v. 61, n. 3, p. 034501, 2000.
- 6 DAVIS, V. T.; THOMPSON, J. S. Measurement of the electron affinity of cerium. **Physical Review Letters**, v. 88, n. 7, p. 073003, 2002.
- 7 SANSONETTI, J. E.; MARTIN, W. C. Handbook of basic atomic spectroscopic data. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 34, n. 4, p. 1559–2259, 2005.
- 8 PUTZ, M. V.; RUSSO, N.; SICILIA, E. About the mulliken electronegativity in DFT. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 114, n. 1-3, p. 38–45, 2005.
- 9 CALVO, F. **Nanoalloys: from fundamentals to emergent applications**. Amsterdam: Elsevier Science, 2013. 432 p.
- 10 LIEBER, C. M. Nanoscale science and technology: building a big future from small things. **MRS Bulletin**, v. 28, n. 07, p. 486–491, 2003.
- 11 SCHMID, G.; FENSKE, D. Metal clusters and nanoparticles. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 368, n. 1915, p. 1207–1210, 2010.
- 12 LITTER, M. Heterogeneous photocatalysis transition metal ions in photocatalytic systems. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 23, n. 2-3, p. 89–114, 1999.

- 13 BATZILL, M.; DIEBOLD, U. The surface and material science of tin-oxide. **Progress in Surface Science**, v. 79, p. 47, 2005.
- 14 MAKISHIMA, A.; NAKAMURA, E. Precise measurement of cerium isotope composition in rock samples. **Chemical Geology**, v. 94, n. 1, p. 1–11, 1991.
- 15 HEDRICK, J. Rare earths: Us geological survey minerals yearbook. **Metals and Minerals**, v. 1, p. 61–1, 1999.
- 16 HAXEL, G. B.; HEDRICK, J. B.; ORRIS, G. J.; STAUFFER, P. H.; HENDLEY II, J. W. **Rare earth elements**: critical resources for high technology. USGS, 2002. v. 087-02. (Fact Sheet 087-02).
- 17 LU, X.; ZHENG, D.; ZHANG, P.; LIANG, C.; LIU, P.; TONG, Y. Facile synthesis of free-standing CeO_2 nanorods for photoelectrochemical applications. **Chemical Communications**, v. 46, n. 41, p. 7721, 2010.
- 18 SUN, C.; LI, H.; CHEN, L. Nanostructured ceria-based materials: Synthesis, properties, and applications. **Energy & Environmental Science**, v. 5, n. 9, p. 8475–8505, 2012.
- 19 BACANI, R.; MARTINS, T.; FANTINI, M.; LAMAS, D. Structural studies of mesoporous $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ and $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2/\text{SiO}_2$ mixed oxides for catalytical applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 671, p. 396–402, 2016.
- 20 TIAN, D.; ZENG, C.; WANG, H.; LUO, H.; CHENG, X.; XIANG, C.; WEI, Y.; LI, K.; ZHU, X. Performance of cubic ZrO_2 doped CeO_2 : First-principles investigation on elastic, electronic and optical properties of $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 671, p. 208–219, 2016.
- 21 FU, Q.; WEBER, A.; FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M. Nanostructured Au- CeO_2 catalysts for low-temperature water–gas shif. **Catalysis Letters**, v. 77, n. 1/3, p. 87–95, 2001.
- 22 TROVARELLI, A. **Catalysis by ceria and related materials**. London: World Scientific, 2002. v. 2. 528 p.
- 23 DELGADO, J. J.; RÍO, E. del; CHEN, X.; BLANCO, G.; PINTADO, J. M.; BERNAL, S.; CALVINO, J. J. Understanding ceria-based catalytic materials: An overview of recent progress. In: TROVARELLI, A.; FORNASIERO, P. (Ed.). **Catalysis by ceria and related materials**. 2nd. ed. London: World Scientific, 2013. v. 12, p. 47–138.
- 24 EFSTATHIOU, A. M.; CHRISTOU, S. Y. Investigation of the oxygen storage and release kinetics of model and commercial three-way. In: TROVARELLI, A.; FORNASIERO, P. (Ed.). **Catalysis by ceria and related materials**. London: World Scientific, 2013. p. 139–221.
- 25 MONTINI, T.; MELCHIONNA, M.; MONAI, M.; FORNASIERO, P. Fundamentals and catalytic applications of CeO_2 - based materials. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 10, p. 5987–6041, 2016.
- 26 TROVARELLI, A.; ZAMAR, F.; LLORCA, J.; LEITENBURG, C. de; DOLCETTI, G.; KISS, J. T. Nanophase fluorite-structured $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ catalysts prepared by high-energy mechanical milling. **Journal of Catalysis**, v. 169, n. 2, p. 490–502, 1997.

- 27 TROVARELLI, A.; LEITENBURG, C. de; BOARO, M.; DOLCETTI, G. The utilization of ceria in industrial catalysis. **Catalysis Today**, v. 50, p. 353, 1999.
- 28 KAŠPAR, J.; FORNASIERO, P.; GRAZIANI, M. Use of CeO_2 -based oxides in the three-way catalysis. **Catalysis Today**, v. 50, p. 285–298, 1999.
- 29 HORI, C. Thermal stability of oxygen storage properties in a mixed CeO_2 - ZrO_2 system. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 16, n. 2, p. 105–117, 1998.
- 30 KOZLOV, A. I.; KIM, D. H.; YEZERETS, A.; ANDERSEN, P.; KUNG, H. H.; KUNG, M. C. Effect of preparation method and redox treatment on the reducibility and structure of supported ceria–zirconia mixed oxide. **Journal of Catalysis**, v. 209, n. 2, p. 417–426, 2002.
- 31 LI, S.; DIXON, D. A. Molecular structures and energetics of the $(\text{ZrO}_2)_n$ and $(\text{HfO}_2)_n$ ($n = 1 - 4$) clusters and their anions. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 114, n. 7, p. 2665–2683, 2010.
- 32 RICCA, C.; RINGUEDÉ, A.; CASSIR, M.; ADAMO, C.; LABAT, F. A comprehensive DFT investigation of bulk and low-index surfaces of ZrO_2 polymorphs. **Journal of Computational Chemistry**, v. 36, n. 1, p. 9–21, 2014.
- 33 CHEN, S.; YIN, Y.; WANG, D.; LIU, Y.; WANG, X. Structures, growth modes and spectroscopic properties of small zirconia clusters. **Journal of Crystal Growth**, v. 282, n. 3–4, p. 498–505, 2005.
- 34 JUNG, C.; ISHIMOTO, R.; TSUBOI, H.; KOYAMA, M.; ENDOU, A.; KUBO, M.; CARPIO, C. A. D.; MIYAMOTO, A. Interfacial properties of ZrO_2 supported precious metal catalysts: A density functional study. **Applied Catalysis A: General**, v. 305, n. 1, p. 102–109, 2006.
- 35 WOODLEY, S. M.; HAMAD, S.; CATLOW, C. R. A. Exploration of multiple energy landscapes for zirconia nanoclusters. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, n. 30, p. 8454, 2010.
- 36 KÜMMERLE, E. A.; HEGGER, G. The structures of $\text{C-Ce}_2\text{O}_{3+\delta}$, Ce_7O_{12} , and $\text{Ce}_{11}\text{O}_{20}$. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 147, p. 485, 1999.
- 37 YASHIMA, M.; KOBAYASHI, S.; YASUI, T. Crystal structure and the structural disorder of ceria from 40 to 1497 °C. **Solid State Ionics**, v. 177, n. 3–4, p. 211–215, 2006.
- 38 ACUNÃ, L. M.; MUNÕZ, F. F.; CABEZAS, M. D.; LAMAS, D. G.; LEYVA, A. G.; FANTINI, M. C. A.; BAKER, R. T.; FUENTES, R. O. Improvement in the reduction behavior of novel ZrO_2 - CeO_2 solid solutions with a tubular nanostructure by incorporation of Pd. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 46, p. 19687–19696, 2010.
- 39 FORNASIERO, P.; DIMONTE, R.; RAO, G.; KASPAR, J.; MERIANI, S.; TROVARELLI, A.; GRAZIANI, M. Rh-loaded CeO_2 - ZrO_2 solid-solutions as highly efficient oxygen exchangers: Dependence of the reduction behavior and the oxygen storage capacity on the structural-properties. **Journal of Catalysis**, v. 151, n. 1, p. 168–177, 1995.

- 40 GENNARD, S.; CORÀ, F.; CATLOW, C. R. A. Comparison of the bulk and surface properties of ceria and zirconia by ab initio investigations. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 46, p. 10158–10170, 1999.
- 41 OZAWA, M. Role of cerium–zirconium mixed oxides as catalysts for car pollution: A short review. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 275–277, p. 886–890, 1998.
- 42 MAMONTOV, E.; EGAMI, T.; BREZNY, R.; KORANNE, M.; TYAGI, S. Lattice defects and oxygen storage capacity of nanocrystalline ceria and ceria-zirconia. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, p. 11110–11116, 2000.
- 43 MARTÍNEZ-ARIAS, A.; FERNÁNDEZ-GARCÍA, M.; HUNGRÍA, A.; CONESA, J.; SORIA, J. Surface properties of CeZrO_4 - based materials employed as catalysts supports. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 323–324, p. 605–609, 2001.
- 44 GRAU-CRESPO, R.; LEEUW, N. H. de; HAMAD, S.; WAGHMARE, U. V. Phase separation and surface segregation in ceria-zirconia solid solutions. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Science**, v. 467, n. 2131, p. 1925–1938, 2011.
- 45 HOSOKAWA, S.; IMAMURA, S.; IWAMOTO, S.; INOUE, M. Synthesis of CeO_2 - ZrO_2 solid solution by glycothermal method and its oxygen release capacity. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 31, n. 14, p. 2463–2470, 2011.
- 46 WANG, H.-F.; LI, H.-Y.; GONG, X.-Q.; GUO, Y.-L.; LU, G.-Z.; HU, P. Oxygen vacancy formation in CeO_2 and $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ solid solutions: electron localization, electrostatic potential and structural relaxation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, n. 48, p. 16521, 2012.
- 47 ATRIBAK, I.; BUENO-LÓPEZ, A.; GARCÍA-GARCÍA, A. Thermally stable ceria–zirconia catalysts for soot oxidation by O_2 . **Catalysis Communications**, v. 9, n. 2, p. 250–255, 2008.
- 48 ATRIBAK, I.; BUENOLOPEZ, A.; GARCIA GARCIA, A. Combined removal of diesel soot particulates and NO_x over CeO_2 – ZrO_2 mixed oxides. **Journal of Catalysis**, v. 259, n. 1, p. 123–132, 2008.
- 49 DUTTA, G.; SAHA, S. K.; WAGHMARE, U. V. Effects of Zr and Ti doping on the dielectric response of : A comparative first-principles study. **Solid State Communications**, v. 150, n. 41–42, p. 2020–2022, 2010.
- 50 PIUMETTI, M.; BENSAID, S.; FINO, D.; RUSSO, N. Nanostructured ceria-zirconia catalysts for CO oxidation: study on surface properties and reactivity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 197, p. 35–46, 2016.
- 51 LEVINE, I. N. **Quantum Chemistry**. New Jersey: Pearson, 1999. 739 p.
- 52 LEWARS, E. G. **Computational chemistry: introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanic**. 2th. ed. Dordrecht: Springer, 2010. 664 p.
- 53 BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. **Annals of Physics**, v. 389, n. 20, p. 457–484, 1927.

- 54 HARTREE, D. R. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part II. some results and discussion. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 24, n. 01, p. 111, 1928.
- 55 SZABO, N. S. O. A. **Modern quantum chemistry**: introduction to advanced electronic structure theory. New York: Guilford Publications, 1996. 480 p.
- 56 LANGRETH, D. C.; PERDEW, J. P. Theory of nonuniform electronic systems. i. analysis of the gradient approximation and a generalization that works. **Physical Review B**, v. 21, n. 12, p. 5469–5493, 1980.
- 57 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, v. 136, n. 3B, p. B864–B871, 1964.
- 58 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, 1965.
- 59 THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 23, p. 542–548, 1927.
- 60 FERMI, E. Eine statistische methode zur bestimmung einiger eigenschaften des atoms und ihre anwendung auf die theorie des periodischen systems der elemente. **Zeitschrift für Physik**, v. 48, n. 1-2, p. 73–79, 1928.
- 61 PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical Review Letters**, v. 77, n. 18, p. 3865–3868, 1996.
- 62 VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. **Canadian Journal of Physics**, v. 58, p. 1200, 1980.
- 63 CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. **Physical Review Letters**, v. 45, n. 7, p. 566–569, 1980.
- 64 PERDEW, J. P.; BURKE, K.; WANG, Y. Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system. **Physical Review B**, v. 54, n. 23, p. 16533–16539, 1996.
- 65 PERDEW, J. P.; WANG, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. **Physical Review B**, v. 45, n. 23, p. 13244–13249, 1992.
- 66 BLUM, V.; GEHRKE, R.; HANKE, F.; HAVU, P.; HAVU, V.; REN, X.; REUTER, K.; SCHEFFLER, M. *Ab-Initio* molecular simulations with numeric atom-centered orbitals. **Computer Physics Communications**, v. 180, n. 11, p. 2175–2196, 2009. ISSN 0010-4655.
- 67 FERREIRA, A. B. de H.; FERREIRA, M. B.; ANJOS, M. dos. **Dicionário Aurélio da língua portuguesa**. Curitiba: Editora Positivo, 2010. 2222 p.
- 68 MULLIKEN, R. S. A new electroaffinity scale; together with data on valence states and on valence ionization potentials and electron affinities. **Journal of Chemical Physics**, v. 2, n. 11, p. 782–793, 1934.

- 69 GORDY, W.; THOMAS, W. J. O. Electronegativities of the elements. **Journal of Chemical Physics**, v. 24, n. 2, p. 439–444, 1956.
- 70 SANDERSON, R. T. Principles of electronegativity part i. general nature. **Journal of Chemical Educations**, ACS Publications, v. 65, n. 2, p. 112, 1988.
- 71 ZHANG, I. Y.; REN, X.; RINKE, P.; BLUM, V.; SCHEFFLER, M. Numeric atom-centered-orbital basis sets with valence-correlation consistency from H to Ar. **New Journal of Physics**, v. 15, n. 12, p. 123033, 2013.
- 72 ROSALINO, I. **Propriedades estruturais e eletrônicas de clusters de (TiO₂)_n e (CeO₂)_n, (n = 1 – 15), usando a teoria do funcional da densidade**. 2016. 96 p. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) — Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.
- 73 CHEN, M.; DIXON, D. A. Tree growth—hybrid genetic algorithm for predicting the structure of small (TiO₂)_n, n = 2 – 13, nanoclusters. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 9, n. 7, p. 3189–3200, 2013.
- 74 BATSANOV, S. S. Dependence of the bond length in molecules and crystals on coordination numbers of atoms. **Journal of Structural Chemistry**, v. 51, n. 2, p. 281–287, 2010.
- 75 NACHIMUTHU, P.; SHIH, W.-C.; LIU, R.-S.; JANG, L.-Y.; CHEN, J.-M. The study of nanocrystalline cerium oxide by x-ray absorption spectroscopy. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 149, n. 2, p. 408–413, 2000.
- 76 LOSCHEN, C.; MIGANI, A.; BROMLEY, S. T.; ILLAS, F.; NEYMAN, K. M. Density functional studies of model cerium oxide nanoparticles. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 10, n. 37, p. 5730–5738, 2008.
- 77 GANDUGLIA-PIROVANO, M. V.; DA SILVA, J. L. F.; SAUER, J. Density functional calculations of the structure of near-surface oxygen vacancies and electron localization on CeO₂ (111). **Physical Review Letters**, v. 102, p. 026101, 2009.
- 78 FABRIS, S.; PAXTON, A. T.; FINNIS, M. W. A stabilization mechanism of zirconia based on oxygen vacancies only. **Acta Materialia**, v. 50, n. 20, p. 5171–5178, 2002.
- 79 XIA, X.; OLDMAN, R. J.; CATLOW, C. R. A. Zirconium dioxide topological surfaces with low coordination sites. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 38, p. 14549, 2011.
- 80 IKENO, H.; KRAUSE, M.; HÖCHE, T.; PATZIG, C.; HU, Y.; GAWRONSKI, A.; TANAKA, I.; RÜSSEL, C. Variation of Zr-L_{2,3} XANES in tetravalent zirconium oxides. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 25, n. 16, p. 165505, 2013.
- 81 TROVARELLI, A. Catalytic properties of ceria and CeO₂ - containing materials. **Catalysis Reviews: Science and Engineering**, v. 38, p. 439–520, 1996.
- 82 HELDEN, G. von; KIRILYUK, A.; HEIJNSBERGEN, D. van; SARTAKOV, B.; DUNCAN, M. A.; MEIJER, G. Infrared spectroscopy of gas-phase zirconium oxide clusters. **Chemical Physics**, v. 262, n. 1, p. 31–39, 2000.

- 83 LEE, T. A.; STANEK, C. R.; MCCLELLAN, K. J.; MITCHELL, J. N.; NAVROTSKY, A. Enthalpy of formation of the cubic fluorite phase in the ceria–zirconia system. **Journal of Materials Research**, v. 23, n. 04, p. 1105–1112, 2008.
- 84 ESCRIBANO, V. S.; LÓPEZ, E. F.; PANIZZA, M.; RESINI, C.; AMORES, J. M. G.; BUSCA, G. Characterization of cubic ceria–zirconia powders by x-ray diffraction and vibrational and electronic spectroscopy. **Solid State Sciences**, v. 5, n. 10, p. 1369–1376, 2003.
- 85 DAMYANOVA, S.; PAWELEC, B.; ARISHTIROVA, K.; HUERTA, M. M.; FIERRO, J. Study of the surface and redox properties of ceria–zirconia oxides. **Applied Catalysis A: General**, v. 337, n. 1, p. 86–96, 2008.
- 86 HOFMANN, O. T.; NEMEC, L. **Tutorial I:** basics of electronic-structure theory manuscript for exercise problems. Los Angeles, 2014. 27 p. (Hands-on Summer School: Electronic Structure Theory for Materials and (Bio) molecules).

Apêndices

APÊNDICE A

Testes de Convergência

Inicialmente, realizou-se o estudo dos átomos livres de cério, zircônio e oxigênio, para entender o comportamento das funções base do pacote FHI-aims, o qual disponibiliza um conjunto de funções base para a realização dos cálculos. Sendo que quanto maior o corte da base escolhida, maior será o gasto computacional, por isso realizou-se essa etapa, para definir a função base que apresenta o melhor custo benefício, ou seja, qual base descreve melhor nossos átomos livres e que tenha um custo computacional menor para a realização dos mesmos. Dessa forma, analisou-se o comportamento de cada função para os diferentes átomos, a principal propriedade analisada foi a propriedade energética, e o tempo computacional que cada conjunto de função base.

A funções base tipo *light*, possui um corte de 5 Å e as funções base tipo *tight* tem um corte de 7 Å, isso influencia na descrição dos átomos e o tempo computacional. Após as análises dos resultados obtidos optou-se pela função base *light tier2*, para o átomo de oxigênio o valor de energia relativa é similar ao do *tight tier3*, como pode ser observado na Fig. 18, para os demais átomos Ce e Zr a função base *tight tier3*, foi a que retratou a menor energia para esses átomos. Devido ao comportamento observado nos testes com átomo de oxigênio, optou-se pela utilização do mesmo como parâmetro para a escolha da função base, sendo que dos átomos estudados foi o único que retrata uma disparidade entre as energias na troca da função base. Essa disparidade na energia do *tight tier1*, para o oxigênio pode ser devido aos orbitais semi-preenchidos e a sua notória dificuldade de convergência.⁸⁶ Pode-se observar na Fig. 18 que o Ce e o Zr demonstra uma tendência de decaimento da energia total relativa, para as diferentes funções base utilizadas para os testes de convergência.

Sabe-se que o *tight tier3* têm um raio de corte maior, em razão disso o seu gasto computacional é mais elevado do que o da *light tier2*, por isso, optou-se pela função base *light tier2*, para a realização do estudo da eletronegatividade e das outras propriedades. Dessa maneira, além de entender melhor o comportamento de cada função e do código, foi possível analisar cada átomo separadamente e estudar seu comportamento. Porém

Figura 18 – Cálculos de convergência dos átomos livre de cério, zircônio e oxigênio para as 6 diferentes funções de base *light tier1* - (*L1*), *light tier2* - (*L2*), *light tier3* - (*L3*), *tight tier1* - (*T1*), *tight tier2* - (*T2*) e *tight tier3* - (*T3*).

Fonte: Autoria própria.

notou-se um problema na descrição dos átomos com carga positiva, negativa e neutra, devido a esse problema realizou-se um estudo sistemático para definir padrões de r_{onset} baseando no artigo suporte do manual do FHI-aims.⁷¹

A variação do r_{onset} , deu-se 0,5 Å em 0,5 Å, partindo do r_{onset} padrão do pacote FHI-aims até 10,0 Å para os átomos utilizados nesse estudo. Observou-se através desse teste de variação do r_{onset} , que cada átomo apresenta um comportamento distinto. Na Fig. 19, constatou-se que há uma tendência dos valores se manterem constantes a partir de determinado r_{onset} .

Observou-se que os valores energéticos tendem a convergir em uma variação muito próxima a partir de um determinado r_{onset} , sendo 7,5 Å para Ce e Zr e de 6,0 Å para o O. Aplicando dessa estratégia minimizou-se os problemas observados inicialmente, sendo que a descrição das propriedades ficaram com valores mais próximos, dos valores experimentais relatados na literatura, esses resultados foram discutidos no capítulo de resultados, na seção dos estudos de afinidade eletrônica, potencial de ionização e eletronegatividade.

Para entender o comportamento das funções base, nos clusters, decidiu-se realizar testes de convergência similares aos realizados para os átomos livres. Deste modo, selecionou-se três estruturas aleatórias de zircônia e de céria, realizou-se mesmo procedimento para

Figura 19 – Testes de convergência dos clusters de céria e zircônia, para as funções base *light tier1* - (*L1*), *light tier2* - (*L2*), *light tier3* - (*L3*), *tight tier1* - (*T1*) e *tight tier2* - (*T2*), sendo três configurações aleatórias dos clusters de céria e zircônia.

Fonte: Autoria própria.

os átomos livre, mas optou-se pela não utilização da função base *tight tier3*, devido ao seu custo computacional ser mais elevado do que das demais funções. Como observado na Fig.18, os valores de energia da função *tight tier2*, são próximos aos obtidos utilizando o (*T3*).

Para a obtenção da energia relativa dos sistemas, após finalizar os cálculos as estruturas foram dispostas da maior energia para a menor energia de céria e de zircônia separadas, por estruturas. A estrutura que apresentou a energia mais baixa, foi considerada estrutura putativa (para essas estruturas). Calculou-se a energia relativa para as três estruturas das cada cluster selecionado, comparando as com a estrutura putativa sendo que a estrutura putativa possua a energia igual a zero, pois adotou-se que a mesma é o mínimo global, desses sistemas previamente analisados.

Através da Fig.20, pode-se notar que para as estruturas de zircônia a variação de energia é muito pequena, exceto pela estrutura 3 que apresenta uma energia mais elevada que a estrutura 1 e 2, esse fato é devido a estrutura 3 ser originada de uma estrutura simétrica. Já para estruturas de cério o padrão é bastante semelhante para as

Figura 20 – Testes de convergência dos clusters de céria e zircônio, para as funções base *light tier1* - (L1), *light tier2* - (L2), *light tier3* - (L3), *tight tier1* - (T1) e *tight tier2* - (T2), sendo três configurações aleatórias dos clusters de céria e zircônia.

Fonte: Autoria própria.

três estruturas, e a variação de energia não é brusca, pois não há nem uma estrutura simétrica sendo estudada nesse teste de convergência.

Após os análises optou-se pela função *light tier2*, essa escolha foi dado ao fato que as estruturas de zircônia, serão misturadas com as estruturas de céria, para a montagem dos clusters mistos, por isso e também devido ao fato do comportamento dessa função base para os átomos livres.