UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

Mailde da Silva Ozório

Estudo *ab initio* da adsorção de F, Na, Ni , Pd e Pt
sobre clusters $(\text{CeO}_2)_6$

São Carlos

2018

Mailde da Silva Ozório

**Estudo *ab initio* da adsorção de F, Na, Ni, Pd e Pt
sobre clusters $(\text{CeO}_2)_6$**

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: Prof. Dr. Juarez Lopes Ferreira da Silva

**São Carlos
2018**

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:

Data:

Mailde da Silva Ozório
18/05/2018

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

Ozório, Mailde da Silva

Estudo ab initio da adsorção de F, Na, Ni, Pd e Pt sobre clusters (CeO₂)₆ /
Mailde da Silva Ozório. — São Carlos, 2018.
122 f.

Dissertação (Mestrado em Físico-Química) — Instituto de Química de São
Carlos / Universidade de São Paulo, 2018.

Orientador: Prof. Dr. Juarez Lopez Ferreira da Silva

1. Clusters. 2. Óxido de Cério. 3. DFT. 4. Adsorção. 5. Clusters carregados.
I. Título.

*Referências Bibliográficas
conferidas pelo SBI/IQSC*

Aos meus pais, Ana Clara e Carlos Antônio.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Juarez L. F. Da Silva pelo conhecimento transmitido, disponibilidade em sanar dúvidas e solucionar problemas e pelas críticas e opiniões que me indicaram o caminho correto para a realização e aprimoramento deste trabalho. Igualmente agradeço a todos membros do grupo de Teoria Quântica de Nanomateriais do IQSC que, de alguma forma, contribuíram para minha aprendizagem. Agradeço em especial aos integrantes e ex-integrantes de grupo Fernando P. Sabino, Diego G. Sobrinho, Luiz H. B. Guessi, Augusto C. G. Da Silva e Naidel A. M. S. Caturello.

Meus agradecimentos ao conselho nacional de desenvolvimento científico e tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro, ao Laboratório de Computação Científica Avançada (LCCA) da Universidade de São Paulo (USP) e também ao Laboratório Nacional de Computação Científica (LNCC) pelos recursos computacionais (SDumont), sem o qual seria impossível finalizar esse projeto no tempo previsto.

Certa vez disse Sir. Isaac Newton "se eu vi mais longe, foi por estar sobre ombros de gigantes". Dessa forma, faço das palavras de Sir. Isaac Newton minhas palavras e agradeço os gigantes da minha vida: aos meus pais Ana Clara e Carlos Antônio S. Ozório, por sempre me apoiarem e me ensinado a ser forte, levar a sério o trabalho e dar o melhor de mim em detrimento dos tropeços e cansaço. Sou grata a minha irmã Maiza S. Ozório pelos conselhos e por ter sido, apesar da distância, meu braço direito nos momentos difíceis que vivi em São Carlos. Agradeço meu companheiro e amigo Guilherme C. Fernandes por acreditar em mim até quando nem mesmo eu acreditei "você consegue".

Estendo meus agradecimentos aos funcionários do Instituto de Química de São Carlos (IQSC-USP) pela simpatia e por tornarem o instituto agradável e propício à aprendizagem e produção científica. Também agradeço a banca avaliadora pelas sugestões que vieram a aprimorar o presente documento. A todos muito obrigada!

*“Quando uma criatura humana desperta para um grande sonho e sobre ele lança toda a
força de sua alma, todo o universo conspira a seu favor.”*

Johann Goethe

RESUMO

OZÓRIO, M. S. **Estudo *ab initio* da adsorção de F, Na, Ni, Pd e Pt sobre clusters $(\text{CeO}_2)_6$** . 2018. 120p. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

Devido a estabilidade e capacidade de armazenar/liberar oxigênio, óxidos de cério (CeO_2 , CeO_{2-x} , $0 < x < \frac{1}{2}$, Ce_2O_3) possuem várias aplicações, tais como catalisadores e suporte para metais de transição (Ni, Pd, Pt, Rh, etc.). A alteração reversível entre os estados de oxidação Ce^{4+} e Ce^{3+} é crucial e pode ser induzida por metais de transição ou outra espécie química (átomos, moléculas) depositados sobre superfícies do óxido. Neste projeto são estudadas as propriedades físico-químicas dos clusters de $(\text{CeO}_2)_6^-$, $(\text{CeO}_2)_6$ e $(\text{CeO}_2)_6^+$ e a adsorção dos ametais F e Na e dos metais de transição Ni, Pd e Pt sobre $(\text{CeO}_2)_6$. Dessa forma, é investigada o efeito da adsorção de um átomo oxidante e um átomo redutor, respectivamente, os átomos de F e Na sobre o cluster neutro $(\text{CeO}_2)_6$ de menor energia e, sobre o mesmo cluster, a adsorção de átomos amplamente utilizados em catálise, como Ni, Pd e Pt. Os resultados foram obtidos mediante cálculos *ab initio* da teoria do funcional da densidade (do inglês – *Density Functional Theory*, DFT), onde os funcionais PBE e HSE06 foram utilizados para descrição do funcional de troca-correlação. Os resultados apontam divergências dos funcionais PBE e HSE06 na sequência de energia total relativa das 22 configurações representativas de $(\text{CeO}_2)_6$. Os valores das energias de ionização e afinidade eletrônica mostram que as configurações $(\text{CeO}_2)_6$ de menor energia acomodam melhor um elétron adicional que as de maior energia. O pGMC (do inglês – *putative Global Minimum Configuration*) aniônico é derivado do pGMC neutro e o pGMC catiônico não. No pGMC aniônico a localização de um elétron no orbital Ce fz^3 leva a mudança do estado de oxidação $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ do átomo de cério. No pGMC catiônico não existem ligações Ce–O terminais e o elétron é removido de um orbital com maior participação do estado O p . Nas configurações de adsorção apenas ligações iônicas Ce–X ou O–X com maior diferença de eletronegatividade são formadas, nas quais a carga é transferida para o elemento mais eletronegativo. Análises das configurações de menor energia mostram que, ao contrário da adsorção de flúor, os átomos de Na, Ni, Pd e Pt transferem carga para o cluster. Contudo, as configurações Pd/ $(\text{CeO}_2)_6$ e Pt/ $(\text{CeO}_2)_6$ não possuem momento magnético resultante. Apenas nas configurações Na/ $(\text{CeO}_2)_6$ e Ni/ $(\text{CeO}_2)_6$ ocorre a localização de um elétron no orbital Ce fz^3 de um átomo de cério com a concomitante mudança $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$. Nas configurações de menor energia a adsorção de sódio é favorecida em 0,05 eV em relação a adsorção de flúor. Por sua vez, o níquel é o metal de transição que se adsorve mais fortemente ao cluster, ao passo que o paládio apresenta a menor energia de adsorção.

Palavras-chave Óxido de cério, clusters catiônicos, clusters aniônicos, adsorção, DFT.

ABSTRACT

OZÓRIO, M. S. **Estudo *ab initio* da adsorção de F, Na, Ni, Pd e Pt sobre clusters $(\text{CeO}_2)_6$** . 2018. 120p. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

Due to the stability and ability to store/release oxygen, cerium oxides (CeO_2 , CeO_{2-x} , $0 < x < \frac{1}{2}$, Ce_2O_3) have several applications, such as catalysts and support for transition metals (Ni, Pd, Pt, Rh, etc.). The reversible change of oxidation states between the Ce^{4+} and Ce^{3+} is crucial and can be induced by transition metals or other (atoms, molecules) deposited on oxide surfaces. In this project the physical-chemical properties of the $(\text{CeO}_2)_6^-$, $(\text{CeO}_2)_6$ and $(\text{CeO}_2)_6^+$ clusters and the adsorption of the F and Na ametals and Ni, Pd and Pt transition metals on $(\text{CeO}_2)_6$ are studied. In this way, it is investigated the effect of an oxidizing and a reducing atom adsorption, respectively, the F and Na atoms on the lower energy neutral cluster $(\text{CeO}_2)_6$ and, on the same cluster, the adsorption of atoms widely used in catalysis, like Ni, Pd and Pt. The results were obtained by ab initio calculations of Density Functional Theory (DFT), where the PBE and HSE06 functional were used to describe the exchange-correlation functional. The results point out differences between the PBE and HSE06 functional in the relative total energy sequence of the 22 representative $(\text{CeO}_2)_6$ configurations. The electron affinity and ionization energies values show that the lower energy $(\text{CeO}_2)_6$ configurations better accommodate one additional electron than the higher energy ones. The anionic pGMC (putative Global Minimum Configuration) is derived from neutral pGMC, but cationic pGMC does not. In the anionic pGMC an electron is located in the Ce fz^3 orbital and leads to an oxidation state change $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ of cerium atom. In the cationic pGMC there are no Ce–O terminals bonds and the electron is removed from an orbital with greater O p participation. In the adsorption configurations only ionic bonds Ce–X or O–X with greatest difference in electro-negativity are formed, in which the charge is transferred to the most electronegative element. Analysis of lowest energy configurations show that, unlike fluorine adsorption, Na, Ni, Pd and Pt transfer charge to the cluster. However, the Pd/ $(\text{CeO}_2)_6$ and Pt/ $(\text{CeO}_2)_6$ configurations have no resulting magnetic moment. Only in the Na/ $(\text{CeO}_2)_6$ and Ni/ $(\text{CeO}_2)_6$ configurations an electron is located in the Ce fz^3 orbital leading to a concomitant change in the oxidation state from Ce^{4+} to Ce^{3+} . In the lower energy configurations the sodium adsorption is favored in 0,05 eV in relation to the fluorine adsorption. In turn, nickel is the transition metal that most strongly adsorbs on cluster, while palladium has the lowest adsorption energy.

Keywords: Cerium oxides, cationic clusters, anionic clusters, adsorption, DFT.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Na estrutura CeO_2 (Ce^{4+} indicados pela cor amarela) os átomos de oxigênio estão coordenados a quatro átomos de cério e os átomos de cério estão coordenados a oito átomos de oxigênio. Na estrutura Ce_2O_3 (Ce^{3+} indicados pela cor verde) existem dois sítios de coordenação para os átomos de oxigênio e os átomos de cério estão coordenados a sete átomos de oxigênio.	26
Figura 2 – Ciclo auto-consistente de Kohn-Sham	39
Figura 3 – Estruturas não otimizadas de clusters simétricos, assimétricos e derivados do <i>bulk</i> . Átomos do <i>bulk</i> que não fazem parte dos fragmentos de composição $(\text{CeO}_2)_6$ são indicados em cor cinza.	46
Figura 4 – Esquema de obtenção de 22 configurações representativas a partir de milhões de configurações utilizadas para gerar o conjunto constituído por 243 clusters de $(\text{CeO}_2)_6$	47
Figura 5 – Configurações representativas de clusters de cério $(\text{CeO}_2)_6$ em ordem crescente de energia indicada pelas setas azuis e suas respectivas posições na curva de energia total relativa composta por 243 configurações. Os valores de energia, em meV por fórmula unitária, obtidos mediante otimização com funcional PBE são representados ao lado das configurações correspondentes.	49
Figura 6 – Espectro vibracional das 22 configurações representativas obtidas utilizando o funcional PBE. A energia total relativa, em meV por fórmula unitária de CeO_2 , é apresentada ao lado do cluster correspondente. . .	51
Figura 7 – Representação dos parâmetros estruturais obtidos para duas configurações representativas. Raio médio, R_m , distância do átomo i a um átomo j , d_{ij} , número de coordenação do átomo i delimitado pelo raio de corte R_{cut}^i . Átomos que não fazem parte do raio de corte do átomo i são indicados em cor cinza.	53
Figura 8 – Propriedades estruturais das configurações representativas obtidas mediante otimização com os funcionais PBE e HSE06. Número de coordenação do átomo de oxigênio, NC^O , Número de coordenação do átomo de cério, NC^{Ce} , distância média de ligação do átomo de oxigênio, d_{av}^O , distância média de ligação do átomo de cério, d_{av}^{Ce} , distância média de ligação, d_{av} , número total de ligações NL , parâmetro de ordem química, σ , e raio médio dos clusters, R_m . As configurações estão da esquerda para a direita em ordem decrescente de energia relativa obtida com o funcional HSE06.	55

Figura 9 – Energia total relativa das configurações representativas (em meV/f.u.) obtidas através da relaxação com os funcionais PBE e HSE06 (PBE e HSE06 c/rlx) e sem relaxação estrutural (HSE06 s/rlx) utilizando como referência o pGMC HSE06. As inversões na sequência de energia são indicadas pelas setas.	56
Figura 10 – Densidade de estados obtidas para alguns clusters de óxido de cério utilizando os funcionais PBE e HSE06, dentre os quais estão os clusters de menor energia (pGMCs) obtido com o funcional PBE e o funcional HSE06.	58
Figura 11 – Cargas de Hirshfeld para alguns clusters de óxido de cério utilizando os funcionais PBE e HSE06, dentre os quais estão os clusters de menor energia (pGMCs) obtido com o funcional PBE e o funcional HSE06. . .	59
Figura 12 – Propriedades estruturais dos clusters aniônicos, neutros e catiônicos obtidas com o funcional HSE06. As configurações estão da esquerda para a direita na ordem decrescente de energia total relativa dos clusters neutros.	60
Figura 13 – Energia total relativa dos clusters aniônicos, neutros e catiônicos em relação, respectivamente, ao cluster pGMC neutro e seus clusters aniônico e catiônico derivados. Configurações em ordem decrescente de energia total relativa obtida com o funcional HSE06 para os clusters neutros.	61
Figura 14 – Potencial de ionização (IP), afinidade eletrônica (EA) em função da energia (obtida com o funcional HSE06) dos clusters neutros.	62
Figura 15 – Diferença de energia entre os estados HOMO e LUMO, E_g para os clusters neutros (otimizados com os funcionais PBE e HSE06) e carregados (otimizados com o funcional HSE06). As configurações estão organizadas da esquerda para a direita na sequência decrescente de energia obtida com o funcional HSE06.	63
Figura 16 – Densidades de estados dos pGMCs catiônico, neutro e aniônico e clusters relacionados obtidas com o funcional HSE06. Os átomos de cério no estado de oxidação Ce^{3+} são indicados em cor verde para diferenciar dos átomos no estado de oxidação Ce^{4+} , de cor amarela.	64
Figura 17 – Orbitais dos pGMCs catiônico, neutro e aniônico e clusters relacionados. 65	
Figura 18 – Cargas de Hirshfeld por átomo para os clusters pGMC neutro, aniônico e catiônico e sistemas relacionados obtidas com o funcional HSE06. . .	66
Figura 19 – Diferentes sítios de adsorção obtidos para o cluster $(CeO_2)_6$. O sítio X corresponde as coordenadas iniciais do átomos de F, Na, Ni, Pd, Pt das configurações não otimizadas.	72

Figura 20 – Energia total relativa e energia de adsorção para os sistemas F/(CeO ₂) ₆ e Na/(CeO ₂) ₆ , Ni/(CeO ₂) ₆ , Pd/(CeO ₂) ₆ e Pt/(CeO ₂) ₆ obtidas mediante otimização com o funcional HSE06.	73
Figura 21 – Sistemas de adsorção F/(CeO ₂) ₆ , Na/(CeO ₂) ₆ , Ni/(CeO ₂) ₆ , Pd/(CeO ₂) ₆ e Pt/(CeO ₂) ₆ e suas respectivas energias de adsorção em meV.	74
Figura 22 – Sistemas de adsorção F/(CeO ₂) ₆ , Na/(CeO ₂) ₆ , Ni/(CeO ₂) ₆ , Pd/(CeO ₂) ₆ e Pt/(CeO ₂) ₆ de menor energia e seus respectivos sítios de adsorção X no cluster neutro.	76
Figura 23 – PDOS para as configurações F/(CeO ₂) ₆ , Na/(CeO ₂) ₆ , Ni/(CeO ₂) ₆ , Pd/(CeO ₂) ₆ e Pt/(CeO ₂) ₆ de menor energia.	78
Figura 24 – Orbitais para F/(CeO ₂) ₆ , Na/(CeO ₂) ₆ , Ni/(CeO ₂) ₆ , Pd/(CeO ₂) ₆ e Pt/(CeO ₂) ₆ de menor energia.	79
Figura 25 – Cargas de Hirshfeld obtidas para os sistemas de adsorção Ni/(CeO ₂) ₆ , Pd/(CeO ₂) ₆ e Pt/(CeO ₂) ₆ de menor energia total relativa.	80
Figura 26 – Número de coordenação do átomo de oxigênio, NC^O , Número de coordenação do átomo de cério, NC^{Ce} , distância média de ligação do átomo de oxigênio, d_{av}^O , distância média de ligação do átomo de cério, d_{av}^{Ce} , distância média de ligação, d_{av} , número total de ligações NL , ordem química das ligações, σ , e raio médio dos clusters, R_m para o conjunto completo de configurações (CeO ₂) ₆ otimizadas com o funcional PBE. As configurações estão da esquerda para a direita em ordem decrescente de energia total relativa obtida com o funcional PBE.	107
Figura 27 – Densidade de estados para o cluster neutro a partir do qual o pGMC catiônico é derivado.	109
Figura 28 – Densidade de estados por átomo para o pGMC catiônico.	110
Figura 29 – Densidade de estados por átomo para o cluster aniônico.	111
Figura 30 – Densidade de estados para o pGMC neutro.	112
Figura 31 – Densidade de estados do cluster catiônico derivado do pGMC neutro.	113
Figura 32 – Densidade de estados por átomo para o pGMC aniônico.	114
Figura 33 – Densidade de estados para o pGMC F/(CeO ₂) ₆	115
Figura 34 – Densidade de estados para o pGMC Na/(CeO ₂) ₆	116
Figura 35 – Densidade de estados para o pGMC Ni/(CeO ₂) ₆	117
Figura 36 – Densidade de estados para o pGMC Pd/(CeO ₂) ₆	118
Figura 37 – Densidade de estados para o pGMC Pt/(CeO ₂) ₆	119

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades dos sistemas de adsorção de menor energia formados pela deposição dos átomos F, Na, Ni, Pd e Pt sobre o cluster suporte: Distância entre o adatom e o átomo de Ce ou O mais próximos ($d^{ad-Ce/O}$), variação do número de coordenação ($\overline{\Delta CN}$), variação das distâncias de ligação ($\overline{\Delta d_{av}}$), energia de adsorção E_{ad} e momento magnético resultante (m_T).	77
Tabela 2 – Propriedades eletrônicas obtidas, utilizando a função base <i>tight_tier3</i> , para os átomos de oxigênio, flúor, sódio, paládio, cério e platina: eletronegatividade de Mulliken, χ , potencial de ionização, IP e afinidade eletrônica, EA . Os valores teóricos foram obtidos mediante cálculos com os funcionais PBE e HSE06. Valores experimentais de χ correspondem a média aritmética dos valores experimentais de EA e IP . Os valores de ΔIP_{DFT} , ΔEA_{DFT} e $\Delta \chi_{DFT}$ são, respectivamente, o erro percentual relativo de IP , EA e χ obtido com os funcionais PBE e HSE06	94

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DFT	<i>Density Functional Theory</i> - Teoria do Funcional da densidade.
EA	<i>Electron affinity</i> - Afinidade eletrônica.
FHI-aims	Fritz-Haber Institute Ab-initio molecular simulation.
FTIR	<i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i> - Espectroscopia no infra-vermelho baseada na técnica de Fourier.
GGA	Aproximação do gradiente generalizado.
HF	Hartree e Fock.
HK	Hohenberg e Kohn.
HOMO	<i>Highest occupied molecular orbital</i> - Orbital ocupado de maior energia.
HSE06	Funcional de troca-correlação de Heyd, Scuseria e Ernzerhof.
IP	<i>Ionization potential</i> - Potencial de ionização.
KS	Kohn-Sham.
LUMO	<i>Lowest unoccupied molecular orbital</i> - Orbital vazio de menor energia.
NAOs	Orbitais numéricos centrados nos átomos.
NNN	<i>Number of Nearest Neighbors</i> - Número de vizinhos mais próximos.
OSC	<i>Oxygen Storage Capacity</i> - Capacidade de armazenamento de oxigênio
pGMC	<i>putative Global Minimum Configuration</i> - Mínimo global assumido.
PBE	Funcional de troca-correlação de Perdew, Burke e Ernzerhof.
SCF	<i>Self-Consistent Field</i> - Campo auto-consistente
SOFCs	<i>Solid oxide fuel cells</i> - Pilhas de combustível de óxido sólido.
TGA	<i>Tree Growth Algoritm</i> - Algoritmo de crescimento em árvore.
TWC	<i>Three-Way catalyst</i> - Catalisador de três vias.
WGS	<i>water-gas shift</i> - Deslocamento gás-agua.

LISTA DE SÍMBOLOS

Ag	Átomo de prata.
Au	Átomo de ouro.
Ce	Átomo de cério.
CeO ₂	Óxido de cério.
Ce ₂ O ₃	Sesquióxido de cério.
CO	Monóxido de carbono.
CO ₂	Dióxido de carbono.
Cu	Átomo de cobre.
d_{av}	Distância média de ligação.
EL	Energia de Ligação.
$E_{ad.}$	Energia de adsorção.
F	Átomo de flúor.
F_{HK}	Funcional de Hohenberg-Kohn.
O	Átomo de irídio.
M	Número de núcleos.
Mn	Átomo de manganês.
N	Número de elétrons.
NC	Número de coordenação médio.
NC_i	Número de coordenação do átomo i .
NL	Número de ligações.
Na	Átomo de sódio.
Ni	Átomo de níquel.
$\hbar$	Constante de Planck reduzida.
$\hat{H}$	Operador Hamiltoniano.

$\rho(\mathbf{r})$	Densidade eletrônica.
ΔE_{tot}	Energia total relativa.
σ	Ordem de ligação.
O	Átomo de oxigênio.
Os	Átomo de ósmio.
Pd	Átomo de paládio.
Pt	Átomo de platina.
R_{cut}^i	Raio de corte.
R_{m}	Raio médio.
Rh	Átomo de ródio.
Ru	Átomo de rutênio.
V	Átomo de vanádio.
χ	Eletronegatividade de Mulliken.
Xe	Átomo de xenônio.
[Xe]	Configuração eletrônica do átomo de xenônio.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	25
1.1	Motivação e justificativa	25
1.2	Clusters de óxido de cério	27
1.3	Adsorção de metais de transição sobre CeO_2	29
1.4	Objetivos	31
2	METODOLOGIA	33
2.1	Problemas de muitos corpos	33
2.2	Aproximação Born–Oppenheimer	34
2.3	Método de Hartree–Fock	35
2.4	Teoria do funcional da densidade	36
2.4.1	Teoremas de Hohenberg e Kohn	37
2.4.2	Equação de Kohn–Sham	38
2.4.3	Funcionais de troca e correlação	39
2.4.3.1	Funcional GGA	40
2.4.3.2	Funcional HSE06	41
2.5	Funções base	42
3	RESULTADOS: CLUSTERS DE ÓXIDO DE CÉRIO	45
3.1	Clusters neutros	45
3.1.1	Geração das estruturas atômicas dos clusters $(\text{CeO}_2)_6$	45
3.1.2	Seleção de configurações representativas	46
3.1.3	Propriedades vibracionais	49
3.1.4	Propriedades estruturais	52
3.1.5	Propriedades energéticas	55
3.1.6	Propriedades eletrônicas	57
3.2	Clusters catiônicos e aniônicos	59
3.2.1	Propriedades estruturais	59
3.2.2	Propriedades energéticas	60
3.2.3	Propriedades eletrônicas	61
3.3	Conclusões parciais	68
4	RESULTADOS: ADSORÇÃO DE METAIS DE TRANSIÇÃO SOBRE $(\text{CeO}_2)_6$	71
4.1	Sítios de adsorção sobre $(\text{CeO}_2)_6$	71
4.2	Energia de adsorção	71

4.3	Parâmetros estruturais	75
4.4	Densidade de estados	77
4.5	Análise de Hirshfeld - Cargas efetivas	79
4.6	Conclusões parciais	81
5	CONCLUSÕES	83
	REFERÊNCIAS	85
	APÊNDICE A – PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DE ÁTOMOS LIVRES	93
A.0.1	Propriedades χ , IP e EA dos átomos livres O, F, Na, Pd e Pt	93
	APÊNDICE B – BORN-OPPENHEIMER	97
B.1	Energia total do sistema	97
B.2	Separação Born-Oppenheimer	97
	APÊNDICE C – TEOREMAS DE HOHENBERG-KOHN	101
C.1	Primeiro teorema	101
C.2	Segundo teorema	103
	APÊNDICE D – EQUAÇÃO DE KOHN-SHAM	105
	APÊNDICE E – SISTEMAS NEUTROS E CARREGADOS	107
E.1	Propriedades estruturais das 243 configurações obtidas com o funcional PBE	107
E.2	DOS do cluster neutro relacionado ao pGMC catiônico	109
E.3	DOS do pGMC catiônico	110
E.4	DOS do cluster aniônico relacionado ao pGMC catiônico	111
E.5	DOS do pGMC neutro	112
E.6	DOS do cluster catiônico derivado do pGMC neutro.	113
E.7	DOS do pGMC aniônico	114
	APÊNDICE F – SISTEMAS DE ADSORÇÃO	115

1 INTRODUÇÃO

Com intuito de apresentar a importância e motivação do presente estudo, neste capítulo é apresentada uma revisão da literatura sobre estudos teóricos e experimentais de clusters de óxido de cério. Para melhor entendimento desses sistemas, também são apresentadas as propriedades redox e as aplicações de óxidos de cério, bem como resultados da literatura para a deposição de átomos sobre superfícies desse óxido. Essas informações foram divididas em quatro seções: (1.1) Motivação e justificativa; (1.2) Clusters de óxido de cério, (1.3) Adsorção de metais de transição sobre CeO_2 e (1.4) Objetivos.

1.1 Motivação e justificativa

Óxidos de cério (CeO_2 , CeO_{2-x} , $0 < x < \frac{1}{2}$, Ce_2O_3) possuem muitas aplicações, dentre as quais podemos mencionar catalisador, suporte para catálise,^{1,2} prevenção contra corrosão^{3,4} dispositivos ópticos,^{5,6} absorção de raios ultravioleta,^{7,8} barreiras térmicas,⁹ abrasivos de vidro,^{10,11} células combustíveis de óxido sólido (SOFCs – do inglês *Solid oxide fuel cells*)^{12,13} e antioxidante em sistemas biológicos.^{14,15} O grande número de aplicações justificam o aumento crescente de trabalhos publicados envolvendo óxidos de cério.^{16,17}

As aplicações em catálise, como suporte, podem ser justificadas pela estabilidade e capacidade do óxido de cério atuar como reservatório de oxigênio (OSC – do inglês *Oxygen Storage Capacity*),^{18,19} bem como a capacidade de melhorar a atividade, seletividade e a estabilidade mecânica e térmica de catalisadores, tais como metais de transição (Ni, Pd, Pt, Rh, etc.), ou óxidos de metais de transição (V, Mn ou Cu).² Sua aplicação catalítica mais conhecida é no catalisador de três vias (TWC – do inglês *Three-Way catalyst*), onde permite a oxidação de CO a CO_2 , a redução de óxidos de nitrogênio para N_2 gasoso e a oxidação de hidrocarbonetos, oriundos da combustão incompleta, a dióxido de carbono e água.^{2,20} Os mecanismos nos quais óxidos de cério promovem as reações são complexos,² contudo sabe-se que responde reversivelmente à falta e ao excesso de oxigênio, respectivamente, liberando ou removendo oxigênio do ambiente. É essa capacidade de armazenamento e liberação de oxigênio que possibilita a oxidação catalítica de vários materiais.²¹

Em todas aplicações, a capacidade do átomo de cério alterar reversivelmente seu estado de oxidação entre $\text{Ce}^{4+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$ é crucial.²² Em outras palavras, o comportamento dos estados Ce *f* está relacionado às aplicações dos óxidos de cério.²³ No composto CeO_2 , os átomos de cério estão no estado de oxidação Ce^{4+} e os estados Ce *f* são delocalizados. Conforme Figura 1, CeO_2 se cristaliza na estrutura da fluorita, na qual cada cátion Ce^{4+} se coordena a oito ânions O^{2-} equivalentes, que por sua vez se coordenam a quatro cátions Ce^{4+} . Na redução completa, $2\text{CeO}_2 \longrightarrow \text{Ce}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{O}_2$, o dióxido é reduzido ao sesquióxido, Ce_2O_3 , onde os átomos de cério possuem o estado de oxidação Ce^{3+} e os estados Ce *f* são

Figura 1 – Na estrutura CeO₂ (Ce⁴⁺ indicados pela cor amarela) os átomos de oxigênio estão coordenados a quatro átomos de cério e os átomos de cério estão coordenados a oito átomos de oxigênio. Na estrutura Ce₂O₃ (Ce³⁺ indicados pela cor verde) existem dois sítios de coordenação para os átomos de oxigênio e os átomos de cério estão coordenados a sete átomos de oxigênio.

localizados.²³ O sesquióxido possui uma estrutura hexagonal, onde os cátions Ce³⁺ estão coordenados a sete ânions O²⁻,²⁴ os quais ocupam diferentes sítios.

Todavia, a redução de CeO₂ pode ser parcial, $\text{CeO}_2 \longrightarrow \text{CeO}_{2-x} + \frac{x}{2}\text{O}_2$, ou seja, em ambientes pouco oxigenados um ou mais átomos de oxigênio podem ser liberados da célula unitária levando à formação de vacâncias de oxigênio e íons Ce³⁺. Uma vez que a carga eletrônica total deve ser conservada, uma única vacância de oxigênio é compensada pela redução de dois átomos Ce⁴⁺ a Ce³⁺.²¹ A tensão gerada na estrutura, em virtude dos íons Ce³⁺ possuírem um raio iônico maior (1,14 Å) que os íons Ce⁴⁺ (0,97 Å), é minimizada quando os dois ânions Ce³⁺ reduzidos estão distantes da vacância de oxigênio.^{25,26}

Dessa forma, a redução parcial provoca alterações no comprimento de ligações Ce–O e distorções na estrutura cristalina.²⁴ Os defeitos de vacância de oxigênio podem ser formados e eliminados, resultando numa alta capacidade de armazenamento de oxigênio, e é essa capacidade que torna os catalisadores modernos de tratamento de escape automotivos mais eficazes que seus antecessores, sem CeO₂. Surpreendentemente, a zircônia ZrO₂ aumenta a capacidade de armazenamento de oxigênio de CeO₂ e, conseqüentemente, na última década a atividade e estabilidade dos óxidos de cério em conversores TWC foram melhoradas pelo uso de zircônia como aditivo.²⁷⁻³⁰

Óxidos de cério também têm sido empregados como suporte para catalisadores da reação de deslocamento gás-água (WGS – do inglês *water-gas shift*), $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$,³¹⁻³³ a qual é utilizada para produção de gás hidrogênio, para eliminar CO na síntese de amônia e em células combustíveis.³⁴ O potencial uso das reações WGS em conjunto com células combustíveis tem resultado em uma busca contínua por catalisadores WGS mais eficientes. Compósitos a base de óxido de cério, por ser um bom condutor iônico e um bom suporte para nanopartículas de metal ativo, tem sido bastante explorados no desenvolvimento de células combustíveis. Uma classe de células ambientalmente correta é a das SOFCs, pois representa uma alternativa aos combustíveis fósseis e sua eficiência não é

limitada pelo ciclo de Carnot.³⁵ O número de trabalhos sobre óxido de cério dopado como eletrólito em SOFCs é grande e a literatura fornece uma lista abrangente de compósitos eletrólitos, suas propriedades e desempenho.^{17,36}

Não menos importante, na década de 1960, os óxidos de cério substituíram os óxidos de ferro e outros abrasivos de vidro devido à capacidade de catalisar a hidratação de superfícies do óxido de silício.²¹ Por serem agentes de polimento muito eficientes, óxidos de cério fornecem alta qualidade em superfícies polidas. O processo de polimento e planarização é de importância fundamental em muitos processos industriais, incluindo lapidação de joias, precisão ótica, técnicas a laser e eletrônicos.³⁷

Em vista do grande número de aplicações, existem interesses consideráveis nas propriedades eletrônicas, energéticas, magnéticas e estruturais dos óxidos de cério. As investigações dessas propriedades são importantes, pois podem contribuir para o desenvolvimento de novas tecnologias e o aperfeiçoamento das aplicações consolidadas. Dessa forma, seja através do estudo de superfícies, *bulk*, nanopartículas ou clusters, é fundamental o conhecimento das propriedades dos óxidos de cério. Embora a posição intermediária entre o óxido isolado, CeO_2 , e o *bulk* abranja uma variedade de estruturas com tamanhos finitos, geometrias distintas e propriedades intrínsecas, a fronteira entre clusters e nanopartículas não é fácil de ser estabelecida.

De modo geral pesquisas sobre clusters e nanopartículas têm sido inspiradas pelo artigo "*There's plenty of room at the bottom*"³⁸ de Richard Feynman. Nesse artigo, Feynman desafiou cientistas a desenvolverem dispositivos e máquinas constituídos por poucos átomos. Desde então o interesse em clusters e nanopartículas é crescente, sendo a evolução das propriedades dessas estruturas em função do tamanho cativante. Dessa forma, uma vez que as propriedades variam com o tamanho e fatores estruturais, além do estudo de *bulk*, superfícies e nanopartículas, a investigação das propriedades dos clusters de óxido de cério é imprescindível.

1.2 Clusters de óxido de cério

Apesar de serem sistemas fascinantes, existem poucos trabalhos reportados na literatura sobre clusters de óxido de cério. Dentre esses trabalhos figuram alguns estudos teórico-experimentais de clusters catiônicos^{39–48} e, com menos frequência, clusters aniônicos^{49–51} e neutros.^{52,53} Desses, a maioria envolve a reatividade de clusters catiônicos com moléculas pequenas como CO e O_2 . As análises são frequentemente baseadas em dados de espectroscopia de massa e cálculos teóricos, principalmente cálculos da teoria do funcional da densidade (DFT – do inglês *Density Functional Theory*).

A reatividade de clusters catiônicos estequiométricos $(\text{CeO}_2)_n^+$ foi investigada experimentalmente por Wu e colaboradores⁴⁰ mediante reações com CO, CH_4 , C_2H_4 e

C_2H_6 . Utilizando cálculos de DFT, também investigaram o mecanismo das reações entre essas moléculas e o cluster $(CeO_2)_2^+$, bem como as propriedades estruturais e de ligação dos clusters $(CeO_2)_n^+$ com $n = 2 - 5$. Concluíram que o sítio ativo dos clusters catiônicos estequiométricos $(CeO_2)_n^+$ com $n = 2 - 5$ é uma fração $(OCeO)^\cdot$ sobre a qual o elétron desemparelhado está distribuído e que os clusters não estequiométricos e os clusters $(CeO_2)_n^+$ com $n \geq 7$ não são reativos, isto é, apenas os clusters $(CeO_2)_n^+$ com $n = 2 - 6$ são:

A habilidade oxidativa dos clusters catiônicos $(CeO_2)_n^+$ é justificada pela existência da ligação terminal e alongada $Ce-O_t$, onde o elétron desemparelhado se localiza predominantemente no átomo de oxigênio O_t (terminal) que oxida moléculas redutoras como CO e C_2H_4 . Apesar de não terem realizado cálculos de DFT para $n \geq 6$, os autores sugerem, com base nos experimentos, a possibilidade de os clusters $(CeO_2)_6^+$ terem algum átomo de oxigênio terminal, mas que os clusters $(CeO_2)_n^+$ com $n \geq 7$ não são reativos devido a inexistência de oxigênio terminal O_t .

Ding e colaboradores⁴¹ também se interessaram pela reatividade de clusters estequiométricos $(CeO_2)_n^+$ com $n = 2 - 6$, porém através de reações com a molécula C_2H_2 , que apresenta uma ligação tripla. Verificaram o mesmo padrão de reatividade observado por Wu colaboradores,⁴⁰ isto é, os clusters não estequiométricos e grandes $(CeO_2)_n^+$ com $n \geq 7$ não reagem com C_2H_2 . Contudo, Ding e colaboradores⁴¹ verificaram que tanto a transferência de dois átomos de oxigênio para C_2H_2 , quando $n = 2 - 6$, quanto a transferência de um único átomo de oxigênio, quando $n = 2 - 3$, são termodinamicamente e cineticamente favoráveis:

Todavia, Nagata e colaboradores⁴³ constataram que clusters estequiométricos $(CeO_2)_n^+$, com $n = 3 - 10$, podem oxidar CO a CO_2 , contudo a reatividade depende do tamanho do cluster, isto é, verificaram que os clusters $(CeO_2)_5^+$, $(CeO_2)_6^+$ e $(CeO_2)_{10}^+$ são mais reativos que os demais. Apesar de identificarem que clusters $(CeO_2)_n^+$ $n \geq 7$ são capazes de oxidar CO a CO_2 , os autores verificaram que o radical é delocalizado sobre um fragmento $(CeOCe)^\cdot$, o que está de acordo com o trabalho de Wu e colaboradores.⁴⁰ Em outro estudo, Nagata e colaboradores³⁹ mostram que alguns clusters catiônicos com deficiência de oxigênio, $Ce_nO_m^+$ ($m < 2n$), são capazes de extrair átomos de oxigênio de

CO, CO₂, NO, N₂O e O₂ na fase gasosa, onde a transferência de oxigênio é justificada pelo balanço energético entre a dissociação da molécula que contém oxigênio e a afinidade do cluster por oxigênio.

Dessa forma, verifica-se que os clusters catiônicos são reativos e, assim como o *bulk*, podem liberar ou armazenar oxigênio. Em outras palavras, quando deficientes de oxigênio, podem reduzir moléculas oxigenadas, ao passo que clusters estequiométricos podem oxidar gases de exaustão, onde a quantidade de átomos de oxigênio liberados depende do tamanho do cluster e da molécula redutora (C₂H₂, C₂H₄, CO, etc). Contudo, clusters catiônicos não são os únicos a reagir com monóxido de carbono. Wu e colaboradores⁵⁰ verificaram que clusters aniônicos Ce_nO_{2n+1}⁻ ($n = 4 - 12$) também são capazes de oxidar o monóxido de carbono a dióxido de carbono, mas clusters pequenos, com ($n = 1 - 3$), possuem nenhuma ou pouca reatividade. Existem poucos estudos sobre clusters aniônicos, mas, devido ao número ímpar de elétrons, também é possível que sejam reativos com outras moléculas.

Com base nos parágrafos anteriores, pode se afirmar que as propriedades dos clusters de óxido de cério variam com a estequiometria e a carga. Por conseguinte, os estudos geralmente tem como base a investigação de uma dessas variáveis, a estequiometria, onde a segunda é fixa, ou seja, os clusters são catiônicos ou aniônicos. Não se tem conhecimento de trabalhos teóricos ou experimentais que fazem uma investigação detalhada de clusters de óxido de cério, onde a estequiometria é fixa e a carga variável. Em outras palavras, clusters neutros isoméricos, bem como isômeros aniônicos ou catiônicos não são reportados na literatura. Por conseguinte, o presente projeto é um diferencial, pois consiste no estudo de clusters neutros e carregados (CeO₂)₆⁺, (CeO₂)₆ e (CeO₂)₆⁻ com estequiometria fixa.

De acordo com os padrões observados por Wu e colaboradores,⁴⁰ espera-se que os clusters catiônicos (CeO₂)₆⁺ aqui estudados também sejam capazes de oxidar o monóxido de carbono a dióxido de carbono e ainda de transferir um átomo de oxigênio para a molécula de etileno. E também considerando as observações de Ding e colaboradores,⁴¹ espera se que a transferência de dois átomos de oxigênio dos clusters (CeO₂)₆⁺ para a C₂H₂, sejam cineticamente e termodinamicamente favoráveis.

1.3 Adsorção de metais de transição sobre CeO₂

Devido a aplicação em catálise como catalisador e suporte para partículas de metal de transição (Pt, Pd, Rh, etc.), existem muitos trabalhos na literatura sobre a adsorção de metais de transição e moléculas em superfícies de óxido de cério,⁵⁴⁻⁵⁹ todavia estudos de adsorção de metais ou moléculas sobre clusters não tem sido igualmente reportado. Com exceção do estudo de Nagata e colaboradores⁶⁰ sobre átomos de ouro suportados sobre clusters catiônicos de composição Au_mCe_nO_{2n+x}⁺ ($m \leq 4, n \leq 7, -1 \leq x \leq 2$), não se tem conhecimento de outro estudo de adsorção sobre clusters. Metais de transição ou moléculas depositados sobre clusters, nanopartículas e superfície do óxido de cério podem

induzir a mudança do estado de oxidação $\text{Ce}^{4+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$ e, conseqüentemente, alterações estruturais.

Mediante cálculos de DFT, Piotrowski e colaboradores⁶¹ pesquisaram a interação de clusters de metais de transição com quatro átomos, M_4 ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Pd}, \text{Ag}, \text{Os}, \text{Ir}, \text{Pt}$ e Au), suportados sobre a superfície não reduzida de $\text{CeO}_2(111)$. Verificaram que a alteração do estados de oxidação de Ce^{4+} para o estado localizado Ce^{3+} se deve a interação dos clusters M_4 com a superfície $\text{CeO}_2(111)$ e que o número de íons Ce^{3+} formados depende do metal. Isto é, para $\text{Ru}, \text{Rh}, \text{Os}$ e Ir em $\text{CeO}_2(111)$, notaram que todos os átomos de Ce na camada superior alteram o estado de oxidação de Ce^{4+} para Ce^{3+} , enquanto que para (Pd, Pt) e $(\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au})$ em $\text{CeO}_2(111)$, apenas 25% e 50% de átomos de cério, respectivamente, convertem seu estado de oxidação de Ce^{4+} para Ce^{3+} .

Utilizando cálculos de DFT, Tereshchuk e colaboradores⁶² investigaram a interação de clusters de metais de transição ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Ag}, \text{Pt}$ e Au) constituídos por 13 átomos, M_{13} , com a superfície mais estável não reduzida de óxido de cério $\text{CeO}_2(111)$. Dentre outros resultados, observaram que os clusters M_{13} induzem a mudança do estado de oxidação de alguns átomos de cério, de Ce^{4+} para Ce^{3+} , na camada mais alta. Os autores associaram o fluxo de carga dos metais de transição para a superfície $\text{CeO}_2(111)$ à diferença de eletronegatividade entre os metais de transição ($\text{Pd}, \text{Ag}, \text{Pt}, \text{Au}$) e os átomos de oxigênio.

Os estudos de adsorção geralmente consistem na adsorção de um pequeno número de átomos ou de pequenos clusters de metais de transição sobre a superfície mais estável do óxido de cério, uma vez que esta é a superfície mais estável e podem ser estudada experimentalmente. Contudo, utilizando cálculos de DFT, Nolan e colaboradores⁵⁸ também fizeram o estudo da adsorção de metais na superfície (110) de óxido de cério. Verificaram que todos os átomos de metal testados são oxidados, gerando íons Ce^{3+} e distorcendo a estrutura da superfície. Os detalhes precisos dependem da identidade do metal, isto é, Au, Ag e Cu transferem um elétron para a superfície reduzindo um átomo de cério para Ce^{3+} , enquanto que os Ga, In e Fe oxidam dois átomos de cério a Ce^{3+} , os átomos $\text{Al}, \text{La}, \text{Ce}, \text{V}$ e Cr transferem três elétrons para a superfície gerando três íons Ce^{3+} .

A deposição de metais de transição sobre superfícies de óxido de cério é uma maneira de ajustar a capacidade redutora e, conseqüentemente, a atividade das superfícies de óxido de cério.¹⁹ Dessa forma, estudos teóricos e experimentais podem auxiliar no desenvolvimento de catalisadores eficientes. Como exemplo, cálculos de DFT e experimentos de fotoemissão apontam uma melhora substancial da atividade catalítica da platina em quebrar a ligação OH da água, para geração de hidrogênio através da reação WGS, $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$. Esta eficiência catalítica foi associada a uma grande perturbação eletrônica nas partículas de platina devido à forte interação metal-suporte. Em comparação a outras reações WGS catalisadas por $\text{Cu}(111)$, $\text{Pt}(111)$, $\text{Cu}/\text{CeO}_2(111)$, e $\text{Au}/\text{CeO}_2(111)$, na superfície $\text{Pt}/\text{CeO}_2(111)$, o metal é capaz de dissociar a água de modo mais eficiente.³⁴

Assim como nas superfícies de óxido de cério, alterações do estado de oxidação de Ce^{4+} para Ce^{3+} em clusters também são possíveis mediante adsorção de metais ou moléculas. Contudo, o único estudo de adsorção sobre cluster que se tem conhecimento envolve átomos de ouro suportados em clusters catiônicos, portanto, mais estudos devem ser realizados. Nesse sentido, o presente estudo é o primeiro passo para a compreensão do comportamento dos átomos de cério e dos mecanismos de transferência de carga em cluster neutro.

1.4 Objetivos

A maioria dos estudos atomísticos publicados^{23,26,61-64} têm abordado em profundidade *bulks* de CeO_2 e Ce_2O_3 ²³ e propriedades de superfícies, entretanto, a literatura científica carece de estudos sobre clusters de óxido de cério – principalmente das propriedades estruturais.^{16,47} Das abordagens existentes, nenhuma reporta as propriedades estruturais, eletrônicas, energéticas e vibracionais dos clusters de configuração $(\text{CeO}_2)_6$. Além disso, não se tem conhecimento de estudos da adsorção de metais de transição ou moléculas sobre clusters neutros de óxido de cério.

Por conseguinte, o objetivo deste projeto é contribuir para o entendimento das transferências de cargas que determinam a alteração do estado de oxidação de Ce^{4+} para Ce^{+3} mediante o estudo dos clusters catiônicos, neutros e aniônicos, bem como dos sistemas de adsorção compostos por $\text{F}/(\text{CeO}_2)_6$, $\text{Na}/(\text{CeO}_2)_6$, $\text{Ni}/(\text{CeO}_2)_6$, $\text{Pd}/(\text{CeO}_2)_6$ e $\text{Pt}/(\text{CeO}_2)_6$. A razão para a escolha desses sistemas é sondar o efeito da adsorção de um átomo oxidante e um átomo redutor, respectivamente, os átomos de F e Na sobre o cluster neutro $(\text{CeO}_2)_6$ de menor energia. E, a posteriori, sobre o mesmo cluster, compreender o efeito da adsorção de átomos amplamente utilizados em catálise, isto é, Ni, Pd e Pt. Em resumo, os objetivos desse projeto são:

- Estudo dos clusters catiônicos, neutros e aniônicos de $(\text{CeO}_2)_6$;
- Estudo da adsorção de F, Na, Ni, Pd e Pt sobre $(\text{CeO}_2)_6$.

2 METODOLOGIA

O estudo em nível atomístico dos clusters puros e dos sistemas de adsorção aqui investigados tem como base metodológica cálculos da DFT. Por possuir maior viabilidade computacional que métodos baseados em funções de onda e, além disso, apresentar resultados satisfatórios, a DFT tem sido amplamente utilizada para resolução de problemas de muitos corpos. Isto posto, o presente capítulo foi estruturado de modo a apresentar os conceitos fundamentais por trás dessa teoria.

2.1 Problemas de muitos corpos

O estudo mecânico-quântico dos clusters consiste em um problema de muitos corpos, ou seja, utiliza-se a equação de Schrödinger para descrever um sistema composto por N elétrons e M núcleos. Para o problema em questão a equação de Schrödinger, independente do tempo, é dada por:

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

onde $\{\mathbf{r}\} = \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$ e $\{\mathbf{R}\} = \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M$ representam, respectivamente, o conjunto de todas as coordenadas eletrônicas e nucleares, $\Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\})$ é a função de onda do sistema de muitos corpos, E_T corresponde ao autovalor da energia e, por fim, $\hat{H}$ é o operador Hamiltoniano não relativístico, dado por

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

onde os dois primeiros termos do lado direito são operadores de energia cinética, sendo $\hat{T}_n$ o operador de energia cinética dos núcleos e $\hat{T}_e$ o operador de energia cinética dos elétrons. Os operadores de energia cinética, em unidades atômicas,¹ são dados por

$$\hat{T}_n = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \frac{\nabla_{\mathbf{R}_i}^2}{M_i}, \quad \hat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_{\mathbf{r}_i}^2. \quad (2.3)$$

Os três últimos termos da equação (2.2) são operadores de interação eletrostática de Coulomb, onde $\hat{V}_{ne}$, $\hat{V}_{nn}$ e $\hat{V}_{ee}$ representam, respectivamente, a atração núcleo-elétron, a repulsão entre núcleos e a repulsão eletrônica. Os operadores, em unidades atômicas, são descritos pelas expressões

$$\hat{V}_{ne} = -\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \frac{Z_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|}, \quad \hat{V}_{nn} = \sum_{i=1}^M \sum_{j>i}^M \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \quad \text{e} \quad \hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (2.4)$$

onde Z_i e Z_j representam, respectivamente, a carga dos núcleos i e j .

¹ Em unidades atômicas $\hbar = 1$, $m_e = 1$, $e = 1$ e $4\pi\epsilon_0 = 1$

2.2 Aproximação Born–Oppenheimer

A equação de Schrödinger pode ser resolvida analiticamente para sistemas simples como o átomo de hidrogênio, sistemas hidrogenoides, partícula livre, oscilador harmônico, etc. Para sistemas mais complexos, entretanto, são necessários métodos numéricos e o uso de aproximações. Dessa forma, o primeiro passo para a aplicação da equação de Schrödinger aos átomos polieletrônicos, clusters, nanoclusters, moléculas e sólidos consiste na separação dos movimentos nuclear e eletrônico. Essa separação, conhecida como aproximação Born–Oppenheimer,⁶⁵ é válida nos casos onde não existe acoplamento significativo entre estados eletrônicos e nucleares, isto é, nos casos em que os movimentos eletrônicos e vibracionais estão desacoplados.

Em virtude da massa nuclear ser aproximadamente 1800 vezes a massa do elétron, a nuvem eletrônica se rearranja instantaneamente à lenta mudança da coordenada nuclear. Em outras palavras, os elétrons se movem rápido e sentem instantaneamente a posição dos núcleos, contudo os núcleos sentem apenas o potencial médio da nuvem eletrônica (campo eletrostático causado pela distribuição espacial da carga eletrônica). Em vista disso, no contexto da aproximação Born–Oppenheimer, a distribuição eletrônica é estudada considerando os núcleos em coordenadas fixas.

A função de onda que descreve o sistema pode ser desacoplada em uma função eletrônica e outra nuclear. Portanto, é descrita pelo produto das funções desacopladas

$$\Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) = \psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}')\chi(\{\mathbf{R}\}) , \quad (2.5)$$

onde ψ e χ representam, respectivamente, as funções de onda eletrônica e nuclear. Ao passo que χ depende apenas das coordenadas nucleares, ψ depende das coordenadas eletrônicas e parametricamente das coordenadas nucleares. Consequentemente, diferentes funções de onda eletrônica são determinadas para cada conjunto de posições fixas dos núcleos.

Devido ao desacoplamento da função de onda, é possível resolver a equação de Schrödinger eletrônica sem resolver a equação de Schrödinger nuclear. A função de onda eletrônica, ψ , satisfaz exatamente a equação

$$\hat{H}_e\psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}') = \varepsilon_k(\mathbf{R})\psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}') , \quad (2.6)$$

onde $\hat{H}_e$ é o Hamiltoniano eletrônico. O autovalor de energia eletrônica $\varepsilon_k(\mathbf{R})$ é, assim como a função de onda, parametricamente dependente das coordenadas nucleares. O Hamiltoniano eletrônico, em um campo elétrico gerado por M núcleos fixos, possui apenas as contribuições dos N elétrons para a energia do sistema $\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}$, onde $\hat{T}_e$, $\hat{V}_{ne}$ e $\hat{V}_{ee}$ são, respectivamente, o operador de energia cinética dos elétrons, o operador de Coulomb de atração núcleo-elétron e o operador de Coulomb de repulsão eletrônica.

Como consequência da fixação das coordenadas nucleares, a energia cinética nuclear pode ser negligenciada e o potencial de Coulomb de repulsão nuclear, $\hat{V}_{nn}$, passa a ser

apenas uma constante aditiva ao hamiltoniano eletrônico, isto é, $\hat{H}_e + \hat{V}_{nn}$. Por conseguinte, na abordagem da aproximação Born-Oppenheimer, encontrar a energia total de um sistema com N elétrons e M núcleos fixos consiste em resolver a seguinte equação de Schrödinger

$$[\hat{H}_e + \hat{V}_{nn}] \Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) = E_k(\{\mathbf{R}\}) \Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) , \quad (2.7)$$

onde o operador $\hat{V}_{nn}$ é apenas uma constante aditiva à energia total do sistema. Isto é, conforme Apêndice B.1, a energia total do sistema é dada por

$$E_k(\{\mathbf{R}\}) = \varepsilon_k(\{\mathbf{R}\}) + \sum_{i=1}^M \sum_{j>i}^M \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} . \quad (2.8)$$

Encontrar a energia total do sistema a partir da equação (2.7) é uma formidável tarefa computacional, para posições fixas dos núcleos. Não apenas a grande quantidade e a natureza quântica dos elétrons representam um desafio, mas também a geometria complicada de muitos sistemas.

2.3 Método de Hartree–Fock

Posteriormente à publicação do trabalho de Schrödinger,⁶⁶ muitos métodos foram desenvolvidos para propor funções de onda aproximadas para sistemas polieletrônicos. A partir de considerações intuitivas,⁶⁷ um método chamado Campo Auto-Consistente (SCF - do inglês, *Self-Consistent Field*)^{68,69} foi desenvolvido por Hartree para obter a função de onda eletrônica de átomos polieletrônicos. Um formalismo melhorado, conhecido como método Hartree–Fock, levou à representação da função de onda eletrônica na forma de determinante. Essa função, conhecida como determinante de Slater considera a indistinguibilidade dos elétrons e satisfaz automaticamente a condição de antissimetria, portanto, coerente com o princípio de exclusão de Pauli. Para um sistema de N elétrons, a função do método Hartree–Fock é escrita através de um determinante $N \times N$ das funções de um elétron

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{x}_1) & \psi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \psi_N(\mathbf{x}_1) \\ \psi_1(\mathbf{x}_2) & \psi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \psi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{x}_N) & \psi_2(\mathbf{x}_N) & \cdots & \psi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} . \quad (2.9)$$

O termo $(N!)^{-\frac{1}{2}}$ é a constante de normalização da função de onda. São possíveis $N!$ trocas de duas partículas em N orbitais, isto é, $N!$ permutações eletrônicas. O determinante é constituído por N funções spin-orbital, $\psi_i(\mathbf{x}_i)$, que dependem tanto das coordenadas espaciais dos elétrons $\mathbf{r} = (x, y, z)$ quanto das coordenadas de spin (σ).

$$\psi_i(\mathbf{x}_i) = \psi(\mathbf{r}_i, \sigma_i) = \begin{cases} \phi_i(\mathbf{r}_i) \alpha(\sigma_i) & \text{se } \sigma_i = +\frac{1}{2} \\ \phi_i(\mathbf{r}_i) \beta(\sigma_i) & \text{se } \sigma_i = -\frac{1}{2} \end{cases} , \quad (2.10)$$

A troca de duas linhas ou duas colunas no determinante de Slater significa a troca de duas partículas e, conseqüentemente, a mudança de sinal prevista para uma função antissimétrica. Os orbitais formam um conjunto ortonormal, sendo assim, se dois elétrons ocuparem o mesmo orbital a função de onda se anula, $\Psi = 0$, é o que acontece quando duas linhas do determinante são iguais. A função de onda também se anula quando duas colunas são iguais, é o que ocorre quando dois elétrons possuem as mesmas coordenadas, ou seja, quando $\mathbf{x}_i = \mathbf{x}_j$. Utilizando o princípio variacional, a energia total no método de Hartree–Fock é dada por

$$E_{\text{HF}} = \sum_{i=1}^N H_i + \sum_{j>i} \sum_{i=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) , \quad (2.11)$$

onde

$$H_i = \int \psi_i^*(\mathbf{x}) \left(-\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}}^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}|} \right) \psi_i(\mathbf{x}) d\mathbf{x} , \quad (2.12)$$

$$J_{ij} = \int \int \psi_i^*(\mathbf{x}) \psi_j^*(\mathbf{x}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_i(\mathbf{x}) \psi_j(\mathbf{x}') d\mathbf{x} d\mathbf{x}' , \quad (2.13)$$

$$K_{ij} = \int \int \psi_i^*(\mathbf{x}) \psi_j^*(\mathbf{x}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_i(\mathbf{x}') \psi_j(\mathbf{x}) d\mathbf{x} d\mathbf{x}' , \quad (2.14)$$

em que J_{ij} é a integral de Coulomb e K_{ij} é a integral de troca, que não possui análogo clássico. A aplicação do princípio variacional leva a um conjunto de N equações acopladas que são resolvidas em um ciclo-auto consistente.

O erro inerente no método de Hartree–Fock, é conhecido como correlação eletrônica, ou seja, a energia no método Hartree–Fock, E_{HF} , difere da energia exata do estado fundamental, E , por não incluir a energia de correlação eletrônica, E_c , isto é, $E_{\text{HF}} = E - E_c$. A determinação da energia de correlação é um verdadeiro problema em cálculos de estrutura eletrônica, se estendendo a métodos refinados como a teoria do funcional da densidade. Em DFT, conforme será discutido na próxima seção, é comum utilizar estimativas do método de Hartree–Fock, a energia de troca, juntamente com estimativas para a correlação eletrônica para descrever o funcional de troca-correlação.

2.4 Teoria do funcional da densidade

A Teoria do Funcional da Densidade está fundamentada nos teoremas de Hohenberg e Kohn⁷⁰ e no formalismo de Kohn e Sham.⁷¹ Ao longo dos anos o número de trabalhos publicados utilizando essa metodologia vem crescendo exponencialmente. Além de resultados satisfatórios, este aumento se relaciona ao baixo custo computacional comparado a outros métodos como *Configuration Interaction* - (CI)⁷² e *Coupled Cluster* - (CC),⁷³ através dos quais é inviável cálculos de sistemas contendo centenas de átomos.

A DFT é uma teoria do estado fundamental de estruturas eletrônicas, baseada na densidade eletrônica, $\rho(\mathbf{r})$, ao invés de funções de ondas de muitos elétrons

$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots)$.⁷⁴ Desconsiderando-se as coordenadas de spin, as funções de onda dependem de $3N$ coordenadas eletrônicas, o uso da densidade eletrônica permite reduzir um problema de $3N$ graus de liberdade (onde N é o número de elétrons) para um com apenas 3 graus de liberdade (x, y, z). Em sistemas com muitos átomos, essa abordagem se torna computacionalmente mais viável que métodos baseados em funções de onda.

2.4.1 Teoremas de Hohenberg e Kohn

A teoria do funcional da densidade foi proposta através de dois teoremas por Hohenberg e Kohn (HK) em um artigo intitulado "*Inhomogeneous Electron Gas*".⁷⁰

Teorema 1 *A densidade do estado fundamental ρ_0 determina unicamente o potencial externo $\rho(\mathbf{r}) \rightarrow v(\mathbf{r})$, a menos de uma constante aditiva.*

Teorema 2 *A energia exata do estado fundamental é o mínimo global da energia e é obtida através da densidade exata do estado fundamental, $\rho_0(\mathbf{r})$.*

O primeiro teorema, cuja prova encontra-se no apêndice (C.1), estabelece que dois potenciais externos distintos não podem ser determinados pela mesma densidade eletrônica, dessa forma, a densidade $\rho(\mathbf{r})$ determina o potencial externo $v(\mathbf{r})$ *unicamente* (a menos de uma constante aditiva). Além de determinar o potencial externo, a densidade determina, por integração, o número total de elétrons N ,

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N, \quad (2.15)$$

e implicitamente todas as propriedades determinadas pelo Hamiltoniano,⁷⁴ como a energia do estado fundamental. Neste contexto, o funcional da energia em relação à densidade é definido como

$$E[\rho(\mathbf{r})] = V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] + T[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] = V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] + F_{HK}[\rho(\mathbf{r})], \quad (2.16)$$

onde V_{ext} representa o potencial externo gerado por M núcleos estáticos. Os termos $T[\rho(\mathbf{r})]$ e $V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$ correspondem, respectivamente, a energia cinética e a energia repulsão eletrônica em um gás de elétrons interagentes. A soma $T[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$ é comumente conhecida como funcional universal da densidade, $F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]$, de Hohenberg–Kohn.

Conforme apêndice (C.2), a minimização do funcional da energia é feita utilizando como vínculo a equação (2.15),

$$\delta \left[E[\rho(\mathbf{r})] - \mu \left(\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right) \right] = 0, \quad \mu = \frac{\delta F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) = \frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \quad (2.17)$$

onde μ é um multiplicador de Lagrange que normaliza a restrição imposta pelo vínculo e $v(\mathbf{r})$ representa o potencial de atração núcleo-elétron. A equação (2.17) fornece um

procedimento para ser obtida a densidade correspondente ao estado fundamental, $\rho_0(\mathbf{r})$, onde o mínimo principal

$$E[\rho(\mathbf{r})] \geq E[\rho_0(\mathbf{r})] \equiv E_0 , \quad (2.18)$$

é satisfeito para $\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r})$, sendo E_0 a energia do estado fundamental.

Contudo, no formalismo de Hohenberg–Kohn, não é conhecida a expressão exata do funcional universal $F_{\text{HK}}[\rho(\mathbf{r})]$, o que torna necessária uma aproximação para obtenção da energia. Este problema foi resolvido, em um formalismo proposto por Kohn–Sham, utilizando como aproximação um gás de elétrons não interagentes .

2.4.2 Equação de Kohn–Sham

O formalismo proposto por Kohn–Sham (KS)⁷¹ consiste em descrever um sistema composto por N elétrons não interagentes com a mesma densidade eletrônica do sistema real. Neste formalismo, a energia eletrônica total é particionada como segue

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^N \left\langle \phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}) \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}) \right\rangle + \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] , \quad (2.19)$$

onde o primeiro termo representa a energia cinética, que é determinada a partir de uma função de onda ϕ^{KS} . A função ϕ^{KS} , conhecida como orbital de Kohn–Sham de uma partícula, se relaciona com a densidade através da expressão

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N f_i |\phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r})|^2 , \quad (2.20)$$

onde f_i é a ocupação dos estados eletrônicos. O segundo termo da equação (2.19) representa a energia de interação entre a densidade eletrônica, $\rho(\mathbf{r})$, com o campo criado por M núcleos estáticos, enquanto o terceiro termo é basicamente a energia potencial de Hartree. Por fim, o quarto termo inclui as energias de troca e de correlação eletrônica, uma correção para a auto-interação eletrônica e, devido à diferença entre o sistema de elétrons não-interagentes e o sistema real, uma correção para a energia cinética.

De acordo com o segundo teorema de Hohenberg–Kohn o mínimo principal do funcional da energia apresentada pela equação (2.19) é obtido para a densidade exata do estado fundamental, contudo, como os orbitais de Kohn–Sham são determinados através da equação (2.20), o funcional da energia também pode ser minimizado em relação aos orbitais de Kohn–Sham utilizando como vínculo a condição de ortogonalidade

$$\int \phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r})^* \phi_j^{\text{KS}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{ij} , \quad (2.21)$$

conforme apêndice (D) , a minimização do funcional da energia é dada por

$$\delta \left[E[\phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r})] - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \epsilon_{ij} \left(\int \phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r})^* \phi_j^{\text{KS}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right) \right] = 0 , \quad (2.22)$$

onde ϵ_{ij} são multiplicadores de Lagrange. Efetuando cálculo variacional, obtêm-se um conjunto de equações de Kohn–Sham, equações de Schrödinger de uma partícula, dadas por

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_{\mathbf{r}}^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) = \epsilon_i^{KS} \phi_i^{KS}(\mathbf{r}), \quad (2.23)$$

onde

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \quad (2.24)$$

o termo $V_{eff}(\mathbf{r})$, conhecido como potencial efetivo de Kohn–Sham, é o mesmo sobre todos os elétrons do sistema. O primeiro termo representa o potencial externo, o segundo é o potencial de Hartree e o último o potencial de troca-correlação. Conforme Figura 2, devido à dependência do potencial efetivo sobre os orbitais a serem determinados, as equações de Kohn–Sham são resolvidas de forma auto-consistente. A densidade inicial, $\rho_i(\mathbf{r})$, é utilizada para gerar o potencial efetivo e satisfaz o vínculo da equação (2.15). A partir do potencial efetivo é possível resolver a equação (2.23) e determinar os orbitais de Kohn–Sham, que podem ser utilizados para o cálculo de uma nova densidade, $\rho_n(\mathbf{r})$ (onde n varia a cada ciclo completo). Esse procedimento se repete até que a diferença entre duas densidades consecutivas satisfaça os critérios de convergência.

Fonte: Elaborada pela autora

Figura 2 – Ciclo auto-consistente de Kohn-Sham

2.4.3 Funcionais de troca e correlação

Através da DFT é possível obter a solução exata para um problema de muitos corpos. Contudo, ainda não se conhece a forma universal exata do funcional de troca-correlação $E_{xc} = E_x + E_c$. Portanto, ao longo dos anos, várias aproximações foram desenvolvidas para descrever a energia de troca-correlação como um funcional da densidade eletrônica.

São descritas nesta seção somente as aproximações utilizadas neste projeto, ou seja, a aproximação do gradiente generalizado (*Generalized Gradient Approximation* – GGA) e o funcional híbrido HSE06.^{75–78} Existem várias formulações para a aproximação GGA, neste trabalho foi utilizada a formulação proposta por Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE)⁷⁹ para cálculos preliminares, entretanto, para a correta descrição dos estados Ce f , foi utilizado o funcional híbrido HSE06 no estudo da adsorção de átomos sobre $(\text{CeO}_2)_6$.

2.4.3.1 Funcional GGA

Na aproximação GGA, consideramos o valor da densidade no ponto $\mathbf{r}$ e o gradiente da densidade eletrônica no mesmo ponto, de modo que essa é uma aproximação semilocal. Temos que,

$$E_{xc}^{\text{GGA}}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) f_{xc}(\rho(\mathbf{r}), |\nabla \rho(\mathbf{r})|) d\mathbf{r} , \quad (2.25)$$

onde a forma da função f_{xc} não é única, e portanto, é o diferencial entre as diferentes formulações. Na formulação PBE a energia de troca é descrita por

$$E_x^{\text{PBE}}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_x^{\text{unif}}(\rho(\mathbf{r})) F_x(s) d\mathbf{r} , \quad (2.26)$$

onde ϵ_x^{unif} é a energia de troca por partícula em um gás de elétrons uniforme, sendo expressa por

$$\epsilon_x^{\text{unif}} = -3e^2 K_F / 4\pi, \quad K_F = [3\pi^2 \rho(\mathbf{r})]^{1/3} . \quad (2.27)$$

A função $F_x(s)$ possui a seguinte forma

$$F_x(s) = 1 + \kappa - \kappa / (1 + \mu s^2 / \kappa) , \quad (2.28)$$

onde $\kappa = 0,804$, $\mu = 0,21951$ e $s(\mathbf{r}) = |\nabla \rho| / 2\rho(\mathbf{r}) K_F[\rho(\mathbf{r})]$ é um gradiente adimensional da densidade eletrônica, que fornece a taxa de variação da densidade na escala de comprimento de Fermi local.

A energia de correlação eletrônica no funcional PBE é dada por

$$E_c^{\text{PBE}} = \int \rho(\mathbf{r}) [\epsilon_c^{\text{unif}}(r_s) + H(r_s, t)] d\mathbf{r} , \quad (2.29)$$

ϵ_c^{unif} é a energia de correlação por partícula de um sistema uniforme de gás de elétrons, r_s é o raio local de Seitz, $t = |\nabla \rho| / 2\rho(\mathbf{r}) K_s[\rho(\mathbf{r})]$ é um gradiente adimensional da densidade e $k_s = \sqrt{4k_F / \pi a_0}$ é a varredura do número de onda de Thomas-Fermi. Uma das formulações da energia de correlação por partícula, ϵ_c^{unif} , é definida pela equação⁸⁰

$$\epsilon_c^{\text{unif}}(r_s) = -2\alpha(1 + \alpha_1 r_s) \ln \left(1 + \frac{1}{2\alpha(\beta_1 r_s^{1/2} + \beta_2 r_s + \beta_3 r_s^{3/2} + \beta_4 r_s^{P+1})} \right) , \quad (2.30)$$

onde os parâmetros α , β_1 , e β_2 são escolhidos de tal modo que reproduza a correlação eletrônica no limite de altas densidades, ao passo que os parâmetros α_1 , β_3 , e β_4 são

ajustados para fornecer o melhor "fit" dos valores numéricos para $r_s = 2, 5, 10, 20, 50$, e 100 . Já o termo $H(r_s, t)$ da equação (2.29) é dado pela expressão

$$H(r_s, t) = \gamma \ln \left[1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left(\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right) \right], \quad (2.31)$$

sendo

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left[\exp\left\{-\frac{\epsilon_c}{\gamma}\right\} - 1 \right]^{-1}, \quad \gamma = (1 - \ln 2)/\pi^2. \quad (2.32)$$

2.4.3.2 Funcional HSE06

O funcional híbrido HSE06 é derivado do funcional híbrido PBE0,⁸¹ o qual possui a seguinte forma,

$$E_{xc}^{\text{PBE0}} = 0,75 \times E_x^{\text{PBE}} + 0,25 \times E_x^{\text{HF}} + E_c^{\text{PBE}}, \quad (2.33)$$

onde E_x^{PBE} e E_c^{PBE} são as contribuições de troca e correlação eletrônica que compõem o funcional semilocal PBE. O funcional PBE0 possui 25% da energia de troca do método de Hartree-Fock, isto é 25% de

$$E_x^{\text{HF}} = \sum_{j>i}^N \sum_{i=1}^N \int \int \phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r})^* \phi_j^{\text{KS}}(\mathbf{r}')^* \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}') \phi_j^{\text{KS}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (2.34)$$

onde $\phi_i(\mathbf{r})^{\text{KS}}$ e $\phi_j(\mathbf{r})^{\text{KS}}$ são orbitais de Kohn-Sham de uma partícula. No funcional HSE06 o termo não-local E_x^{HF} possui uma contribuição de curto alcance (CA) e outra de longo alcance (LA), onde uma função erro, $\text{erf}(\omega r)$, feita no operador de Coulomb do termo de troca, é utilizada para separar as duas contribuições

$$\frac{1}{r} = \frac{\text{erf}(\omega r)}{r} + \frac{\text{erfc}(\omega r)}{r}, \quad (2.35)$$

sendo

$$x = \omega r \quad \text{e} \quad \text{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-t^2} dt = 1 - \text{erf}(x). \quad (2.36)$$

Para $x \geq 0$, as funções $\text{erfc}(x)$ e $\text{erf}(x)$ são complementares, ou seja, quando $\text{erfc}(x) \rightarrow 0$ temos $\text{erf}(x) \rightarrow 1$ e quando $\text{erfc}(x) \rightarrow 1$ temos $\text{erf}(x) \rightarrow 0$. Consequentemente, o primeiro termo corresponde à componente de longo alcance e o segundo à de curto alcance. Neste contexto, o parâmetro empírico ajustável ω define a magnitude de cada contribuição.

Devido a pequena dependência não-local, a contribuição de longo alcance pode ser representada pela contribuição semilocal do potencial PBE. Por conseguinte, o funcional HSE06 pode ser expresso por

$$E_{xc}^{\text{HSE06}} = 0,75 \times E_x^{\text{PBE,CA}}(\omega) + 0,25 \times E_x^{\text{HF,CA}}(\omega) + E_x^{\text{PBE,LA}} + E_c^{\text{PBE}}, \quad (2.37)$$

onde o termo $E_x^{\text{PBE,LA}}$ representa a contribuição semilocal de longo alcance, enquanto que os termos $E_x^{\text{PBE,CA}}(\omega)$ e $E_x^{\text{HF,CA}}(\omega)$ representam, respectivamente, contribuições semilocal

e não-local de curto alcance. Para $\omega = 0$, o funcional HSE06 é equivalente ao funcional PBE0 e para $\omega \rightarrow \infty$, converge assintoticamente para o funcional PBE. Neste projeto foi utilizado o valor $\omega = 0.11 \text{ bohr}^{-1}$, o qual fornece um equilíbrio entre qualidade dos resultados e custo computacional.⁸²

2.5 Funções base

A solução da equação de Kohn–Sham para os sistemas não-periódicos deste trabalho foram obtidas através do código FHI-aims⁸³ do inglês *Fritz-Haber Institute Ab-initio molecular simulation*. Na implementação FHI-aims, os orbitais de Kohn–Sham são expandidos em funções atômicas, ou seja,

$$\phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}) = \sum_j c_{ij} \varphi_j(\mathbf{r}) . \quad (2.38)$$

Através dessa expansão, a energia é minimizada a cada ciclo auto-consistente através da otimização dos coeficientes c_{ij} , isto é, $\frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta c_{ij}} = 0$. O conjunto de funções $\varphi_j(\mathbf{r})$ são conhecidas como orbitais numéricos centrados nos átomos (*Numerica Atomic Orbitals* – NAOs).⁸³ Os NAOs são utilizadas na expansão dos orbitais de KS e possuem a seguinte forma

$$\varphi_j(\mathbf{r}) = \frac{u_j(r)}{r} Y_{lm}(\Omega), \quad (2.39)$$

onde $Y_{lm}(\Omega)$ descreve os harmônicos esféricos. A função radial $u_j(r)$ é numericamente obtida através da solução da equação de Schrödinger radial, ou seja,

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + v_j(r) + v_{\text{cut}}(r) \right] u_j(r) = \epsilon_j u_j(r) . \quad (2.40)$$

A função radial é definida através de um potencial $v_j(r)$ que define o comportamento de $u_j(r)$, e por um potencial de corte (ou de confinamento), $v_{\text{cut}}(r)$, o qual garante que a função radial decaia a zero de modo suave além do raio de corte r_{cut} . Os NAOs são construídos hierarquicamente a partir de um conjunto mínimo de funções para cada átomo, sendo que essa base mínima pode ser expandida através de funções auxiliares que melhoram a precisão do cálculo, na ordem de meV. A forma do potencial de corte é dada por

$$v_{\text{cut}}(r) = \begin{cases} 0, & r \leq r_{\text{onset}} , \\ s \times \exp\left(\frac{w}{r - r_{\text{onset}}}\right) \times \frac{1}{(r - r_{\text{cut}})^2}, & r_{\text{onset}} < r < r_{\text{cut}} , \\ \infty, & r \geq r_{\text{cut}} , \end{cases} \quad (2.41)$$

onde o potencial de corte começa em r_{onset} de forma suave, e cresce gradualmente para infinito em r_{cut} , sendo que a região de atuação do potencial de corte é definida por $w = r_{\text{cut}} - r_{\text{onset}}$; e, s é um parâmetro global. No código FHI-aims, as diferentes funções base estão separadas em dois níveis de acordo com o potencial de corte, *light* e *tight*. As funções base do tipo *tight* levam a um tempo computacional maior e a valores mais precisos

em relação às bases do tipo *light*. Dentre as funções base *light* e *tight*, para designar, quais são maiores, ou seja, mais expandidas, existem as classificações em *tiers*. Assim, para as funções do tipo *light* temos as funções *light_tier1*, *light_tier2*, *light_tier3*, *light_tier4*, etc., e para as funções do tipo *tight* temos as funções *tight_tier1*, *light_tier2*, *tight_tier3*, *tight_tier4*, etc. Sendo que quanto maior o *tier*, mais expandida e complexa é a função base em relação à anterior.

3 RESULTADOS: CLUSTERS DE ÓXIDO DE CÉRIO

Os resultados e discussões referentes aos clusters de óxido cério neutros e carregados foram divididos em três seções. Na seção 3.1 são apresentados os procedimentos para gerar o conjunto composto por 243 clusters de $(\text{CeO}_2)_6$. Esses clusters foram pré-otimizados com o funcional PBE e, em seguida, utilizados como ponto de partida para obtenção de um subconjunto representativo constituído por 22 clusters neutros. A otimização dos clusters desse subconjunto com o funcional híbrido HSE06, que usa parte da energia de troca do método Hartree-Fock, propiciou a realização de análises sob a perspectiva de dois funcionais (PBE vs HSE06) a posteriori.

Para melhor compreensão das propriedades físico-químicas, o estudo foi estendido para os clusters aniônicos e catiônicos, onde a adição e remoção de elétrons pode, em princípio, levar a localização dos estados Ce f . Devido ao cancelamento incompleto da auto-interação de Coulomb que estabiliza sistemas delocalizados, os estados Ce f localizados são incorretamente descritos dentro da metodologia DFT quando os funcionais LDA e PBE são utilizados.^{23,25,52} Em vista disso, apenas o funcional híbrido HSE06 foi empregado no estudo dos sistemas aniônicos e catiônicos.

Por conseguinte, as 22 configurações de $(\text{CeO}_6)_2$ foram utilizadas no estudo das propriedades vibracionais, estruturais, energéticas e eletrônicas, bem como no estudo da ionização e afinidade eletrônica dos clusters de óxido de cério (seção 3.2). Análises comparativas dos clusters neutros e carregados e os desafios encontrados no estudo desses sistemas são apresentadas na seção 3.2. Por fim, os resultados principais estão sumarizados na seção de conclusões (seção 3.3).

3.1 Clusters neutros

3.1.1 Geração das estruturas atômicas dos clusters $(\text{CeO}_2)_6$

Os clusters $(\text{CeO}_2)_6$ foram gerados mediante três procedimentos: (i) algoritmo *Tree Growth*⁸⁴ combinado com métrica Euclidiana;^{85,86} (ii) clusters derivados dos *bulks* CeO_2 (estrutura fluorita) e Ce_2O_3 (estrutura hexagonal) e (iii) construção de clusters simétricos. Os dois primeiros procedimentos foram realizados no projeto de mestrado de Rosalino.⁸⁷ No primeiro procedimento foram geradas milhões de configurações a partir de um cluster menor utilizado como semente, $(\text{CeO}_2)_5$, e a esse conjunto foram acrescentados os clusters obtidos nos demais procedimentos. Após análise de similaridade via métrica Euclidiana (3.1.2), foi obtido um conjunto composto por 243 configurações de $(\text{CeO}_2)_6$, sendo aproximadamente 160 obtidas nos dois primeiros procedimentos e 83 nos dois últimos. A Figura 3 mostra exemplos de clusters obtidos aplicando os procedimentos mencionados.

Figura 3 – Estruturas não otimizadas de clusters simétricos, assimétricos e derivados do *bulk*. Átomos do *bulk* que não fazem parte das fragmentos de composição $(\text{CeO}_2)_6$ são indicados em cor cinza.

Brevemente, no algoritmo *Tree Growth* é feita uma analogia entre o crescimento de uma árvore e a geração de clusters a partir de uma estrutura inicial chamada semente, que pode ser um cluster menor ou alguns átomos. O crescimento é passo a passo, onde novas unidades de CeO_2 são conectados aos átomos mais externos de um cluster menor gerado num passo anterior. Para minimizar o número de estruturas geradas, garantir que átomos não se sobreponham e que estruturas incorretas sejam excluídas, a adição dos novos átomos é controlada por parâmetros geométricos predefinidos. Desse modo milhões de configurações são geradas, sendo muitas similares. Portanto, a métrica Euclidiana (3.1.2) precisa ser utilizada como análise de similaridade e, conseqüentemente, garantir a obtenção de configurações distintas.

Com intuito de aumentar a variabilidade de configurações, clusters simétricos e assimétricos foram gerados através do segundo e terceiro procedimentos. Com esse propósito, clusters de $(\text{CeO}_2)_6$ com diferentes formatos foram obtidos como recortes dos *bulks* CeO_2 (estrutura fluorita) e Ce_2O_3 (estrutura hexagonal). Além disso, clusters simétricos de mesma composição foram gerados com auxílio do programa Avogadro.⁸⁸ Isto é, uma vez que os clusters de $(\text{CeO}_2)_6$ possuem número par de átomos de cério e oxigênio, considerando um centro de inversão, os átomos foram dispostos de forma espelhada.

3.1.2 Seleção de configurações representativas

Conforme Figura 4, os 243 clusters de óxido de cério foram pré-otimizados com o funcional PBE. Para escalonar os valores de energia total, qualquer cluster pode ser utilizado como referencial. Dessa forma, utilizando o cluster pGMC (do inglês – *putative Global Minimum Configuration*) como referência, foi obtida uma escala de energia total relativa, que corresponde à diferença de energia total de cada cluster, E_{tot}^i e a energia do

Figura 4 – Esquema de obtenção de 22 configurações representativas a partir de milhões de configurações utilizadas para gerar o conjunto constituído por 243 clusters de $(\text{CeO}_2)_6$.

cluster pGMC, $E_{\text{tot}}^{\text{pGMC}}$, em meV por fórmula unitária. Portanto, $(E_{\text{tot}}^i - E_{\text{tot}}^{\text{pGMC}})/6 = 0$ meV/f.u. para o cluster pGMC.

A curva de energia total relativa na Figura 5 mostra que alguns clusters são degenerados, podendo ser equivalentes ou, dependendo da geometria, distintos. Dessa forma, foi realizada a análise de similaridade utilizando os valores de energia dos clusters e, para análise estrutural, a métrica Euclidiana modificada.⁸⁶ Na métrica Euclidiana

modificada a distância entre duas configurações A e B comparadas, $\Delta S_{A,B}$ é definida pela equação,⁸⁵

$$\Delta S_{A,B} = \frac{\sum_{i=1}^N (d_i^A - d_i^B) \cdot (d_i^A - d_i^B)}{\sum_{i=1}^N (d_i^A \cdot d_i^A + d_i^B \cdot d_i^B)}, \quad (3.1)$$

em que N é o número de átomos do cluster e d_i^A é um vetor N -dimensional que representa a distância de cada átomo i ao centro de gravidade do cluster A . Quando as configurações A e B são geometricamente similares, a função $S(A, B)$ resulta num número inferior aos critérios de similaridade e, conseqüentemente, uma delas é removida. A configuração mantida é comparada com as demais e assim sucessivamente até que todas sejam comparadas.

Por conseguinte, foi obtido um subconjunto representativo constituído por 22 configurações de $(\text{CeO}_2)_6$. Essas configurações são mostradas na Figura 5 juntamente com suas respectivas posições na curva de energia total relativa. Todavia, mesmo após análise de similaridade, embora distintas, algumas configurações representativas são equivalentes em energia. A razão é que duas configurações cuja diferença de energia é inferior ou igual a 1,00 meV por átomo (1,00 meV/a.) são consideradas degeneradas. Dessa forma, as duas configurações de menor energia total relativa são degeneradas, pois a diferença de energia entre as mesmas equivale a 0,67 meV/a. Além dessas, existem outros dois grupos de configurações degeneradas. A coexistência de clusters distintos e degenerados tem como justificativa o uso concomitante de parâmetros energéticos e estruturais na análise de similaridade, isto é, se a energia fosse o único parâmetro, por mais distinta fosse a distribuição espacial dos átomos, não seria possível obter configurações degeneradas. Uma vez conhecidas essas configurações, suas geometrias e energias relativas, torna-se conveniente uma busca por padrões através de análises preliminares.

Exatamente 14 configurações representativas possuem pelo menos uma ligação Ce–O terminal, isto é, nessas configurações a quantidade dessas ligações varia de 1 a 6. Embora degeneradas, as duas configurações de menor energia são geometricamente distintas. A primeira possui apenas uma ligação terminal, ao passo que a segunda possui quatro ligações terminais envolvendo átomos de cério coplanares. Conforme Figura 5, a mudança de posição de uma das ligações terminais dessa segunda configuração resulta no incremento de 60 meV/f.u. de energia, ao passo que a mudança da posição de alguns átomos de cério e oxigênio requer 200 meV/f.u.. Apesar de configurações que possuem ligações terminais serem predominantes, essas não justificam a sequência de energia das mesmas, pois tanto as configurações de menor energia quanto as de maior energia possuem tais ligações. Além disso, a configuração de mais baixa energia sem ligação terminal possui 17 meV/f.u. a mais que o cluster de menor energia.

Figura 5 – Configurações representativas de clusters de cério $(\text{CeO}_2)_6$ em ordem crescente de energia indicada pelas setas azuis e suas respectivas posições na curva de energia total relativa composta por 243 configurações. Os valores de energia, em meV por fórmula unitária, obtidos mediante otimização com funcional PBE são representados ao lado das configurações correspondentes.

3.1.3 Propriedades vibracionais

Através do cálculo de frequências vibracionais é possível identificar se o ponto estacionário corresponde a um mínimo local, um ponto de sela ou um máximo na superfície de energia potencial. Quando todas as frequências vibracionais referentes aos $3N - 6$ modos vibracionais são positivas a estrutura corresponde a um mínimo local ou global. Para sistemas em um ponto de sela alguns modos vibracionais possuem frequência negativa e a estrutura corresponde a um estado de transição, ou seja, a energia se tornando um máximo

em algumas direções e um mínimo em todas as outras direções (a derivada segunda da energia em função das coordenadas nucleares é negativa em algumas direções e positiva em outras). Por fim, frequências negativas correspondem ao ponto de máximo.

Cálculos de frequências vibracionais foram realizados para verificar se as 22 configurações representativas são mínimos locais. Uma vez encontrados apenas valores positivos para as frequências, constatou-se que os clusters estão, de fato, em mínimos de energia. Na superfície de energia potencial o mínimo global corresponde a configuração de menor energia. Portanto, assume-se que o cluster de menor energia total relativa está no mínimo global da superfície de energia potencial (pGMC – do inglês *putative Global Minimum Configuration*).

A intensidade das frequências vibracionais de cada uma das 22 configurações representativas são mostradas na Figura 6. Para todas as configurações, a maioria dos picos estão na faixa de frequência que vai de aproximadamente 320 a 790 cm^{-1} . Esse intervalo engloba a faixa de frequências de 450 a 550 cm^{-1} , na qual Prabakaran e colaboradores,⁸⁹ através da técnica FTIR (do inglês – *Fourier-Transform Infrared spectroscopy*), identificaram um pico correspondente ao estiramento da ligação O–Ce–O em nanopartículas de óxido de cério. Apesar das diferenças estruturais e de tamanho entre os sistemas comparados, os clusters aqui investigados apresentam modos vibracionais característicos de nanopartículas de óxidos de cério.

Para análise dos modos vibracionais ativos obtidos através dos cálculos vibracionais foi utilizado o software livre Jmol.⁹⁰ Esse software permite visualizar e, conseqüentemente, analisar as vibrações dos diferentes modos vibracionais. Dessa forma, constatou-se que os picos abaixo de 675 cm^{-1} na Figura 6 correspondem aos estiramentos e deformações dos ângulos das ligações O–Ce–O centrais. Ao passo que os picos com frequência acima 675 cm^{-1} correspondem ao estiramento de ligações Ce–O terminais, cuja frequência é de aproximadamente 754 cm^{-1} . Nesse último caso, as intensidades dos picos estão relacionados ao momento de dipolo resultante não nulo das ligações Ce–O terminais. Devido as ligações Ce–O terminais possuírem a mesma frequência vibracional, a intensidade dos picos é diretamente proporcional ao número de ligações Ce–O terminais. Conseqüentemente, a intensidade do pico referente ao estiramento da única ligação Ce–O no cluster pGMC é menor que a do segundo cluster de menor energia, com quatro ligações Ce–O terminais.

A intensidade das vibrações é maior para os clusters de maior energia total relativa. Embora de baixas intensidades, os clusters assimétricos, na qual se enquadra o pGMC, possuem um maior número de picos que os clusters mais simétricos. Conforme Figura 6, o cluster de 62 meV/f.u pode ser visto como derivado do cluster com 2 meV/f.u. pela mudança de posição de uma das ligações Ce–O terminais. Dessa forma, observa-se que a quebra de simetria, pela mudança de uma das ligações Ce–O terminais, é refletida no gráfico das frequências vibracionais. Ou seja, nesse cluster as vibrações relacionadas ao

Figura 6 – Espectro vibracional das 22 configurações representativas obtidas utilizando o funcional PBE. A energia total relativa, em meV por fórmula unitária de CeO_2 , é apresentada ao lado do cluster correspondente.

estiramento e deformação das ligações $\text{Ce}-\text{O}-\text{Ce}$ são menos intensas que as do segundo cluster de menor energia, contudo as vibrações de estiramento das ligações periféricas $\text{Ce}-\text{O}$ ainda são observadas na região de 754 cm^{-1} .

Outro efeito da simetria sobre as frequências vibracionais pode ser visto comparando o décimo cluster de menor energia total relativa e o cluster mais simétrico, isto é, de maior energia total relativa. O cluster mais simétrico é formado por três octágonos não regulares (ângulos internos diferentes de 135°) perpendiculares entre si, cujos vértices são alternados

por átomos de Ce e O. Esse cluster possui dois picos vibracionais relativamente grandes, o maior corresponde a sobreposição de três modos vibracionais de frequências equivalentes a 670 cm^{-1} . O segundo, de menor intensidade, também corresponde a sobreposição de três modos vibracionais de frequência 360 cm^{-1} . A quebra de sua simetria pelo deslocamento de um átomo de oxigênio para o centro leva à décima estrutura, com 106 meV/f.u. , que possui maior número de modos vibracionais ativos e de baixa intensidade.

Conforme Figura 4, as 22 configurações representativas também foram, em seguida, otimizadas com o funcional HSE06. Essa otimização sequencial viabilizou a comparação das propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas obtidas com o uso de ambos funcionais. Por conseguinte, na sequência são apresentadas as comparações entre os funcionais PBE e HSE06 no que diz respeito as referidas propriedades dos clusters neutros.

3.1.4 Propriedades estruturais

As análises estruturais das 22 configurações representativas foram realizadas através de cinco parâmetros estruturais: número de coordenação (NC), distância média de ligação (d_{av}), raio médio das configurações (R_m), parâmetro de ordem química (σ), e o número de pares Ce–O, O–O e Ce–Ce (NL). Essas análises permitiram a caracterização dessas configurações e também a verificação de possíveis alterações estruturais devido a otimização com os funcionais PBE e HSE06.

O número de coordenação de cada átomo i , NC_i , e a distância média de ligação entre o átomo i e os átomos j vizinhos, d_{av}^i , é limitada por um do raio de corte, R_{cut}^i . Esse raio varia para cada átomo i centralizado, pois corresponde a soma dos raios atribuídos ao átomo i e ao átomo j vizinho mais distante ($R_{cut}^i = R^i + R_{máx}^j$), sendo geralmente menor que 3 Å . Por conseguinte, os átomos j cuja distância ao átomo i é menor que R_{cut}^i , isto é $d_{ij} < R_{cut}^i$, fazem parte do número de coordenação de i . A título de exemplo, para duas configurações representativas, na Figura 7 são mostrados a distância entre o átomo i e um átomo j vizinho, bem como os números de coordenação limitados pelo raio de corte.

Os valores de d_{ij} foram utilizados para determinar as distâncias média de ligação de cada átomo i , d_{av}^i , a partir das quais foi obtida a distância média de ligação dos clusters, d_{av} . Por sua vez, o número de coordenação médio, NC , equivale a média dos valores de NC_i de todos os átomos do cluster. Esses parâmetros estruturais estão relacionados conforme equações:

$$d_{av} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N d_{av}^i, \quad d_{av}^i = \frac{1}{NC_i} \sum_j d_{ij} \quad \text{com} \quad d_{ij} < R_{cut}^i, \quad (3.2)$$

$$NC = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N NC_i, \quad (3.3)$$

onde N é o número total de átomos no cluster. O número de coordenação, NC , é medido em unidade NNN, que é a abreviação de *Number of Nearest Neighbors*.

Figura 7 – Representação dos parâmetros estruturais obtidos para duas configurações representativas. Raio médio, R_m , distância do átomo i a um átomo j , d_{ij} , número de coordenação do átomo i delimitado pelo raio de corte R_{cut}^i . Átomos que não fazem parte do raio de corte do átomo i são indicados em cor cinza.

Para análise das distâncias de ligação foi considerada a distância média de ligação dos clusters, d_{av} , a distância média de ligação dos átomos de cério, d_{av}^{Ce} e dos átomos de oxigênio, d_{av}^O . Por outro lado, para análise de coordenação foi considerado o número de coordenação médio do cluster, NC , o número de coordenação médio dos átomos de cério, NC^{Ce} , e oxigênio NC^O . De modo geral, a distância média de ligação e a coordenação de cada espécie está relacionada, respectivamente, com a distância média de ligação e número de coordenação do cluster através das equações:

$$d_{av} = \frac{d_{av}^{Ce} + (2 \times d_{av}^O)}{3} \quad \text{com} \quad d_{av}^{Ce} = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 d_{av}^{i,Ce} \quad \text{e} \quad d_{av}^O = \frac{1}{12} \sum_{j=1}^{12} d_{av}^{j,O}. \quad (3.4)$$

$$NC = \frac{NC^{Ce} + (2 \times NC^O)}{3} \quad \text{com} \quad NC^{Ce} = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 NC_i^{Ce} \quad \text{e} \quad NC^O = \frac{1}{12} \sum_{j=1}^{12} NC_j^O. \quad (3.5)$$

Por sua vez, o raio médio de cada configuração, R_m , foi obtido através da equação:

$$R_m = \frac{1}{2} \left(R_1 + \frac{R_2}{2} \right), \quad (3.6)$$

onde R_1 e R_2 , respectivamente, correspondem à maior distância do centro geométrico à superfície do cluster e à maior distância, passando pelo centro geométrico, entre duas extremidades do cluster. Na Figura 7, para um dado plano, também são indicados os raios médios e os raios R_1 e R_2 das configurações. Uma vez que os clusters não são esféricos, essa forma de calcular o raio médio permite compreender como as configurações se diferem em tamanho. Por fim, os dois últimos parâmetros estruturais podem ser definidos de forma conjunta. A ordem química das ligações, σ , é definida pela equação:

$$\sigma = \frac{N^{Ce-Ce} + N^{O-O} - N^{Ce-O}}{N^{Ce-Ce} + N^{O-O} + N^{Ce-O}}, \quad (3.7)$$

na qual $N^{\text{Ce}-\text{Ce}}$, $N^{\text{O}-\text{O}}$ e $N^{\text{Ce}-\text{O}}$ são, respectivamente, o número de pares cério - cério, oxigênio - oxigênio e cério-oxigênio.

A Figura 8 apresenta as propriedades estruturais obtidas com os funcionais PBE e HSE06. As configurações são apresentadas na sequência decrescente de energia total relativa obtida com o funcional HSE06. Os resultados mostram, com exceção de duas configurações, considerável concordância entre os parâmetros estruturais obtidos com ambos os funcionais. Observa-se, principalmente, apenas a diminuição das distâncias de ligação na otimização com o funcional HSE06 em relação ao PBE. Contudo, a redução das distâncias de ligação é mínima, pois não apresenta efeito significativo no raio médio das configurações.

As duas exceções observadas apresentam diferenças no número de coordenação dos átomos de oxigênio e, conseqüentemente, no número de coordenação médio, no parâmetro de ordem química (σ) e no número total de ligações. Contudo, tendo como base a similaridade das disposições tridimensionais dos átomos nessas estruturas após otimização com os funcionais PBE e HSE06, constatou-se que as alterações estruturais responsáveis pelas diferenças observadas são pequenas. Apesar das configurações representativas não apresentarem diferenças estruturais significativas mediante otimização com os funcionais PBE e HSE06, são observadas inversões na ordem de energia de total relativa. Essas inversões inesperadas serão apresentadas na análise das propriedades energéticas (3.1.5).

Os parâmetros NC^{Ce} e NC^{O} indicam apenas o valor intermediário, respectivamente, para as coordenações dos átomos de cério e oxigênio. Quando o número de coordenação médio para as espécies é fracionário, necessariamente, um ou mais átomos possuem número de vizinhos distintos. Todavia, valores inteiros para NC^{Ce} e NC^{O} não permitem identificar se os átomos possuem o mesmo número de vizinhos. Como exemplo, a visualização das três configurações de maior energia no software VESTA⁹¹ indica que os átomos de cério possuem coordenação 4, porém a de menor energia dentre as três possui NC^{O} igual a 3 e átomos de oxigênio com coordenações distintas.

Os valores de NC^{Ce} variam na faixa de 3,5 a 5,5, ao passo que os valores de NC^{O} estão entre 2,0 a 6,0. Através da visualização no VESTA, os possíveis números de coordenação para os átomos de cério são 3, 4, 5 e 6. Por sua vez, os átomos de oxigênio possuem números de coordenações variados, pois além de fazer parte de ligações Ce—O terminais são observados em regiões centrais dos clusters. Dessa forma, o menor número de coordenação para um átomo de oxigênio é 1, que corresponde ao átomo de cério na ligação Ce—O terminal. Portanto, o aumento dessas ligações tende a reduzir o número de coordenação médio dos átomos de oxigênio. De modo geral, o número de coordenação dos átomos de cério nas configurações de composição $(\text{CeO}_2)_6$ são inferiores a do *bulk* de CeO_2 , onde os átomos de cério ocupam sítios octaédricos. Por sua vez, algumas configurações apresentam átomos de oxigênio com número de coordenação superior a 4 e, portanto, aos

Figura 8 – Propriedades estruturais das configurações representativas obtidas mediante otimização com os funcionais PBE e HSE06. Número de coordenação do átomo de oxigênio, NC^O , Número de coordenação do átomo de cério, NC^{Ce} , distância média de ligação do átomo de oxigênio, d_{av}^O , distância média de ligação do átomo de cério, d_{av}^{Ce} , distância média de ligação, d_{av} , número total de ligações NL , parâmetro de ordem química, σ , e raio médio dos clusters, R_m . As configurações estão da esquerda para a direita em ordem decrescente de energia relativa obtida com o funcional HSE06.

átomos de oxigênio do *bulk* de CeO_2 .

A distância média de ligação dos átomos de oxigênio oscila em torno de $2,34 \text{ \AA}$, ao passo que a distância média de ligação dos átomos de cério são aproximadamente $2,18 \text{ \AA}$. Conforme Figura 8, devido o número de átomos de oxigênio ser o dobro do número de átomos de cério, o número de coordenação médio, NC , e as distâncias médias de ligação dos clusters, d_{av} , apresenta o mesmo comportamento, respectivamente, do números NC^O e d_{av}^O . Por sua vez, o número total de pares Ce–O e O–O nas configurações representativas varia de 25 a 49. Os pares Ce–Ce não são contados, pois a distância entre quaisquer átomos de cério é maior que o raio de corte de qualquer átomo i . O cluster de menor raio, mais compacto, possui o mesmo número de pares Ce–O e O–O ($\sigma = 0$). Todavia, a maioria possui valores na faixa $-1 \leq \sigma < 0$, o que indica maior número de pares Ce–O em relação a O–O.

3.1.5 Propriedades energéticas

Considerando o pGMC obtido com o funcional HSE06 como referência, na Figura 9 são mostradas as 22 configurações representativas e os valores relativos de energia. As

Figura 9 – Energia total relativa das configurações representativas (em meV/f.u.) obtidas através da relaxação com os funcionais PBE e HSE06 (PBE e HSE06 c/rlx) e sem relaxação estrutural (HSE06 s/rlx) utilizando como referência o pGMC HSE06. As inversões na sequência de energia são indicadas pelas setas.

configurações descritas pelo cálculo HSE06 sem otimização correspondem exatamente às mesmas do funcional PBE. Contudo, a sequência de energia obtida com o funcional PBE não é a mesma obtida com o funcional HSE06. Além disso, conforme apresentado anteriormente, não existe diferença estrutural significativa entre as configurações otimizadas com os funcionais PBE e HSE06. Portanto, as inversões na sequência de energia dos funcionais PBE e HSE06 se deve aos próprios funcionais.

A energia total de cada configuração pode ser obtida somando os autovalores dos estados ocupados, a energia eletrostática dos átomos livres, a energia de troca e correlação, a energia de correção para o potencial de troca e correlação e, por fim, a correção para a energia de Hartree, que se deve a auto-interação eletrônica. Dessa forma, considerando como referência o pGMC obtido com o funcional HSE06, a energia total relativa equivale a soma dos valores relativos de cada componente de energia.

Nos cálculos com o funcional PBE, o cancelamento incompleto das energias de auto-interação eletrônica e do potencial de troca correlação contribui em -2 meV/f.u. para redução da energia total relativa do pGMC PBE em relação ao pGMC HSE06. Essa redução é pequena, de modo que o pGMC PBE pode ser considerado degenerado em energia com o pGMC HSE06. Nos cálculos com o funcional HSE06, o pGMC HSE06

possui aproximadamente 82 meV/f.u. a menos que o pGMC PBE. A principal razão para o aumento da energia total relativa do pGMC PBE é o cancelamento completo das energias de correção para auto-interação eletrônica e o potencial de troca correlação. Ademais, pode-se inferir que essa divergência entre os funcionais PBE e HSE06 pode se estender a outras configurações, uma vez que as estruturas comparadas são apenas um subconjunto representativo de um conjunto amplo composto por 243 configurações. Além disso existe a possibilidade de divergências como essas ocorrerem em outros sistemas envolvendo óxidos de cério.

3.1.6 Propriedades eletrônicas

Para verificar se existem diferenças entre os funcionais PBE e HSE06 quanto a ocupação dos estados eletrônicos foram comparadas a densidade parcial de estados (do inglês – *Partial Density of States*, PDOS) de três configurações representativas. Essa propriedade eletrônica, baseada na análise populacional de Mulliken, separa a contribuição dos estados (de acordo com o momento angular) por unidade de energia. Dessa forma é possível identificar se os picos num dado valor de energia possuem contribuição dos estados s , p , d ou f e, portanto, a hibridização dos orbitais do sistema. Na Figura 10 é mostrada a densidade de estados parcial para as três configurações mencionadas, onde o zero de energia corresponde ao orbital molecular ocupado de mais alta energia (do inglês – *Highest Occupied Molecular Orbital*, HOMO).

Conforme Figura 10, para ambos funcionais, é possível observar a participação dos estados O p , Ce d e Ce f na banda de valência, mas nenhum estado Ce f localizado. Para a mesma configuração existe concordância nos valores de densidade da banda de valência obtidos com os funcionais PBE e HSE06. Contudo, a densidade de estados varia com a conformação das configurações de $(\text{CeO}_2)_6$, isto é, com a mudança espacial dos átomos. De modo geral, o LUMO possui maior contribuição dos estados Ce f , porém a diferença de energia entre os estados HOMO e o LUMO obtida com o funcional HSE06 é maior que a obtida com o funcional PBE. O valor obtido com o funcional HSE06 é pouco maior que 3 eV, para as mesmas configurações esse valor varia de 1 a 2 eV com o funcional PBE. Os valores obtidos com o funcional HSE06 são próximos ao valor experimental de 3,20 eV obtido para a diferença de energia entre os estados HOMO e LUMO do óxido CeO_2 .⁹²

Ademais, as cargas de Hirshfeld⁹³ sobre os átomos das mesmas três configurações foram obtidas com funcionais PBE e HSE06. A carga de Hirshfeld sobre um determinado átomo A é obtida pela subtração da integral da densidade do átomo A e a carga nuclear desse átomo:

$$Q_H^A = Z_A - \int \rho_A(\mathbf{r}) d\mathbf{r} . \quad (3.8)$$

Conforme exemplos da Figura 11, verifica-se uma transferência de elétrons dos átomos de cério ($Q_H^{\text{Ce}} > 0,00 e$) para os átomos de oxigênio ($Q_H^{\text{O}} < 0,00 e$). A carga positiva sobre

Figura 10 – Densidade de estados obtidas para alguns clusters de óxido de cério utilizando os funcionais PBE e HSE06, dentre os quais estão os clusters de menor energia (pGMCs) obtido com o funcional PBE e o funcional HSE06.

os átomos de cério diminui com o aumento do número de oxigênios vizinhos. Por sua vez, o módulo da carga negativa sobre os átomos de oxigênio aumenta com a redução do número de átomos de cério vizinhos. Dessa forma, os átomos de oxigênio de ligações Ce–O terminais possuem uma carga absoluta mais elevada que os átomos de oxigênio mais coordenados da mesma configuração. Na configuração C, que não possui átomos de oxigênio terminais, é possível verificar que os átomos de oxigênio que possuem menor coordenação apresentam cargas absolutas mais elevadas e que são próximas às dos oxigênios terminais das configurações A e B.

Os valores absolutos das cargas sobre os átomos obtidas com o funcional HSE06 são maiores que as previstas pelo funcional PBE. Dessa forma, em relação ao funcional HSE06, o funcional PBE indica menor transferência de carga dos átomos de cério para os de oxigênio. Contudo, apesar da diferença quantitativa, qualitativamente é possível verificar as mesmas tendências para as cargas de Hirshfeld sobre os átomos de uma mesma

Figura 11 – Cargas de Hirshfeld para alguns clusters de óxido de cério utilizando os funcionais PBE e HSE06, dentre os quais estão os clusters de menor energia (pGMCs) obtido com o funcional PBE e o funcional HSE06.

configuração. Essas tendências estão relacionadas ao ambiente químico de cada átomo, isto é, ao número de coordenação e a eletronegatividade dos átomos vizinhos.

3.2 Clusters catiônicos e aniônicos

3.2.1 Propriedades estruturais

A adição ou a remoção de um único elétron pode de levar à pequenas alterações estruturais dos clusters neutros de origem, contudo essas alterações não são drásticas como, por exemplo, a quebra de ligações preexistentes no cluster. Conforme Figura 12, estão associadas a redução ou aumento do número de coordenação, distância de ligação, raio médio, parâmetro de ordem química e número de ligação. Portanto, significam que os átomos se aproximaram ou se afastaram de modo que podem ou não fazer parte de um raio de corte predefinido.

As alterações estruturais, quando existentes, não afetam o raio médio das configurações e estão relacionadas principalmente à deformações angulares (aumento ou reduções

Figura 12 – Propriedades estruturais dos clusters aniônicos, neutros e catiônicos obtidas com o funcional HSE06. As configurações estão da esquerda para a direita na ordem decrescente de energia total relativa dos clusters neutros.

de ângulos Ce–O–Ce ou O–Ce–O) e pequenas variações nas distâncias de ligações. Nos clusters aniônicos o elétron adicional gera uma pequena tensão estrutural, a qual é minimizada através do sutil aumento das distâncias interatômicas. Ao contrário dos clusters aniônicos, para a maioria dos átomos de cério e oxigênio, nos clusters catiônicos observa-se uma pequena redução das distâncias média de ligação. Como consequência, as distâncias médias de ligação dos clusters aniônicos são levemente maiores que as dos clusters neutros que, por sua vez, são sutilmente maiores que a maioria dos clusters catiônicos.

3.2.2 Propriedades energéticas

A Figura 13 apresenta as curvas de energia total relativa dos clusters neutros e carregados obtidas considerando o pGMC neutro e os cluster aniônico e catiônico derivados do pGMC neutro como referência. A sequência de energia total relativa dos clusters aniônicos e catiônicos não corresponde à mesma sequência de energia do respectivo cluster neutro de origem, isto é, a adição e remoção de um único elétron é capaz de alterar a sequência de energia relativa dos clusters neutros. O pGMC catiônico, por exemplo, não é derivado pela remoção de um elétron do pGMC neutro e sim de um cluster neutro de energia total relativa maior. Além disso, existem exatamente seis clusters catiônicos de energia total relativa menor que o cluster catiônico derivado do pGMC neutro. Por sua vez, todos clusters aniônicos possuem energia maior que o cluster aniônico derivado do pGMC neutro, pois o pGMC aniônico é derivado do pGMC neutro.

Figura 13 – Energia total relativa dos clusters aniônicos, neutros e catiônicos em relação, respectivamente, ao cluster pGMC neutro e seus clusters aniônico e catiônico derivados. Configurações em ordem decrescente de energia total relativa obtida com o funcional HSE06 para os clusters neutros.

3.2.3 Propriedades eletrônicas

Com o propósito de compreender a variação de energia entre os clusters neutros e carregados, foram calculados o potencial de ionização (*ionization potential* – IP) e a afinidade eletrônica (*electron affinity* – EA) para os 22 clusters de composição $(\text{CeO}_2)_6$. A primeira afinidade eletrônica de cada cluster corresponde a energia liberada para formar o ânion correspondente, isto é $(\text{CeO}_2)_{6(g)} + e^- \rightarrow (\text{CeO}_2)_6^-(g) + EA$, ao passo que o primeiro potencial de ionização corresponde à mínima energia capaz de remover um elétron, $IP + (\text{CeO}_2)_{6(g)} \rightarrow (\text{CeO}_2)_6^+(g) + e^-$. Portanto, os valores de IP e EA dos clusters de óxido de cério foram obtidos através das equações:

$$IP = E_{tot}^{(\text{CeO}_2)_6^+(g)} - E_{tot}^{(\text{CeO}_2)_{6(g)}} \quad EA = E_{tot}^{(\text{CeO}_2)_{6(g)}} - E_{tot}^{(\text{CeO}_2)_6^-(g)} . \quad (3.9)$$

A partir dessas equações foram obtidos os valores verticais e adiabáticos de IP e EA . Para obter os valores verticais de IP e EA são considerados, respectivamente, as energias dos sistemas catiônicos e aniônicos não otimizados, ao passo que os valores adiabáticos são obtidos a partir das energias dos clusters catiônicos e aniônicos otimizados. A Figura 14 apresenta os valores adiabático e vertical da afinidade eletrônica e do potencial de ionização das 22 configurações representativas.

Observa-se a tendência decrescente da afinidade eletrônica e do potencial de ionização com o aumento da energia total relativa do cluster neutro. Estes resultados indicam que os clusters de maior energia tendem a perder elétrons mais facilmente que os clusters neutros de menor energia total relativa, ao passo que os clusters de menor energia tendem a receber elétrons mais facilmente. Nota-se também que apesar dos valores adiabáticos e verticais apresentarem a mesma tendência, existe diferença quantitativa entre

Figura 14 – Potencial de ionização (IP), afinidade eletrônica (EA) em função da energia (obtida com o funcional HSE06) dos clusters neutros.

esses valores. O potencial de ionização adiabático apresenta valores inferiores ao potencial de ionização vertical, o que indica que a otimização reduz a energia dos clusters catiônicos. Porém, quanto aos sistemas carregados negativamente a otimização leva a um aumento da afinidade eletrônica em relação aos sistemas não otimizados.

De modo geral, verifica-se que é necessário o fornecimento de energia para formar clusters catiônicos, ou seja, os clusters neutros possuem menor energia que os clusters catiônicos. Essa observação justifica os estudos de reatividade dos clusters catiônicos reportados na literatura. Isto é, devido ao número ímpar de elétrons esses clusters são reativos e podem oxidar moléculas pequenas como o CO. Os resultados também indicam que os clusters aniônicos possuem menor energia que os clusters neutros. Apesar dos clusters aniônicos possuírem um número ímpar de elétrons não necessariamente são reativos. De fato, a reatividade de clusters aniônicos estequiométricos, não deficientes em oxigênio, não tem sido reportada. Dessa forma, é necessária uma investigação das propriedades dos clusters neutros e carregados.

A remoção de um elétron do cluster pGMC neutro requer mais que 8 eV de energia. Por sua vez, a adição de um elétron no cluster pGMC é favorecida por aproximadamente 2,5 eV. Assim como o pGMC neutro, os clusters com maior potencial de ionização possuem no mínimo uma ligação Ce–O terminal, o que de acordo estudos reportados na literatura está relacionada a reatividade dos clusters catiônicos. O cluster com o maior potencial de ionização possui exatamente seis ligações Ce–O terminais.

Conforme apresentado na Figura 15 a adição e a remoção de um elétron diminui a diferença de energia entre o HOMO e o LUMO em relação ao cluster neutro de origem, respectivamente, devido o surgimento de um estado vazio e um estado Ce *f* localizado.

Figura 15 – Diferença de energia entre os estados HOMO e LUMO, E_g para os clusters neutros (otimizados com os funcionais PBE e HSE06) e carregados (otimizados com o funcional HSE06). As configurações estão organizadas da esquerda para a direita na sequência decrescente de energia obtida com o funcional HSE06.

Além do mais, pode se verificar que esses valores são maiores que a diferença entre o HOMO e o LUMO previstos pelo funcional PBE para os clusters neutros. Conforme verificado anteriormente, existe diferença quantitativa entre as propriedades obtidas com o funcional PBE e HSE06 em relação aos clusters neutros, contudo, qualitativamente é possível verificar tendência nas propriedades e isto inclui, conforme Figura 15, o gap de energia entre os estados HOMO e o LUMO dos clusters neutros.

Para uma melhor compreensão das propriedades eletrônicas desses clusters foi feito o cálculo das densidades de estado dos pGMCs neutros, aniônicos e catiônicos e dos clusters relacionados, os resultados estão apresentados na Figura 16. De acordo com essa figura e o apêndice E.3 (Figura 28) verifica-se que no pGMC catiônico a banda de valência é composta principalmente pelos estados O p e pelos estados Ce d e Ce f . A remoção desse elétron leva a formação de um estado vazio de maior energia acima do orbital HOMO. A análise do estado vazio indica que o elétron é removido de um orbital que possui pequena contribuição dos estados Ce f e grande contribuição do estado O p , portanto o elétron removido estava mais fortemente ligado ao átomo de oxigênio que ao átomo de cério. Esse átomo de oxigênio faz ponte entre dois átomos de cério na ligação Ce–O–Ce e, conseqüentemente, não é um oxigênio terminal de um conjunto (OCeO) $^+$ que tem sido atribuído como sítio ativo dos clusters catiônicos. De modo análogo, o cluster catiônico derivado do pGMC neutro possui um comportamento similar ao pGMC catiônico. Todavia, conforme apêndice E.6 (Figura 31), nesse caso o elétron é removido de uma ligação Ce–O terminal que possui grande contribuição do estado O p do oxigênio.

Da mesma forma que o pGMC catiônico, a banda de valência do cluster neutro é composta principalmente pelos estados O p e pelos estados Ce d e Ce f , só que neste caso

Figura 16 – Densidades de estados dos pGMCs catiônico, neutro e aniônico e clusters relacionados obtidas com o funcional HSE06. Os átomos de cério no estado de oxidação Ce^{3+} são indicados em cor verde para diferenciar dos átomos no estado de oxidação Ce^{4+} , de cor amarela.

não é observado nenhum estado vazio entre o HOMO e o LUMO e, assim como o pGMC catiônico, todos os átomos de Ce estão no estado de oxidação Ce^{4+} . Quanto ao pGMC aniônico observa-se a presença de um estado Ce *f* localizado ocupado no nível zero de energia, o qual está associado a presença de um átomo de cério no estado de oxidação Ce^{3+} , em outras palavras o elétron adicional se localiza em um átomo de cério, mudando o seu estado de oxidação de Ce^{4+} para Ce^{3+} .

Conforme Figura 17 é possível identificar os estados virtuais, LUMO, de onde o elétron é removido nos clusters catiônicos, bem como os estados ocupados de maior

Figura 17 – Orbitais dos pGMCs catiônico, neutro e aniônico e clusters relacionados.

energia, HOMO, dos clusters neutros e aniônicos. Os orbitais moleculares corroboram os resultados obtidos através das densidades de estados. A análise do orbital LUMO dos clusters catiônicos mostra que esses possuem um estado $O\ p$ predominante, também é possível observar a participação de vários estados $O\ p$ no orbital HOMO dos sistemas neutros. Por sua vez, conforme esperado, nos sistemas aniônicos é possível identificar os estados $Ce\ f$ localizados sobre o átomo Ce^{3+} . No pGM aniônico o orbital f corresponde ao orbital $Ce\ fz^3$, ao passo que o orbital f no cluster aniônico relacionado ao pGMC catiônico corresponde ao orbital $Ce\ fx^2 - y^2$.

Para análise das transferências de carga foram considerados o cluster catiônico derivado do pGMC neutro, o pGMC neutro, o cluster aniônico derivado do pGMC neutro (que corresponde ao pGMC aniônico), bem como o pGMC catiônico e os clusters neutro e aniônico relacionados a esse cluster. Em suma, foram investigados dois clusters neutros, dois clusters aniônicos e dois cluster catiônicos, que são os clusters de menor e os clusters relacionados. Os resultados das cargas de Hirshfeld sobre os átomos desses clusters são mostrados na Figura 18.

Nesses clusters observa-se a transferência de carga dos átomos de cério para os átomos de oxigênio, que são mais eletronegativos. Conforme Figura 18, é possível verificar que as cargas de Hirshfeld sobre os átomos estão diretamente relacionadas ao ambiente químico. Uma vez que o pGMC neutro é um cluster simétrico pode-se verificar dois ambientes químicos diferentes para os átomos de cério e, também, dois ambientes químicos para os átomos de oxigênio. Dessa forma, os quatro átomos de cério mais coordenados possuem uma carga de Hirshfeld menor que os outros dois, pois possuem um maior

Figura 18 – Cargas de Hirshfeld por átomo para os clusters pGMC neutro, aniônico e catiônico e sistemas relacionados obtidas com o funcional HSE06.

número de ligações com o oxigênio. Os oito átomos de oxigênio centrais no pGMC neutro apresentam carga absoluta menor que os átomos de oxigênio das ligações Ce–O terminais. Isto se deve ao fato de seus elétrons estarem mais compartilhados devido ao maior número de coordenação.

No cluster catiônico derivado do pGMC neutro observa-se um desvio de uma das ligações Ce–O terminais. Isso indica que o elétron removido estava compartilhado entre os átomos de cério e oxigênio dessa ligação. A redução significativa da carga de Hirshfeld do átomo de oxigênio corrobora o resultado das densidades de estados, que indica que o elétron foi removido de um orbital com grande contribuição do estado $O\ p$. O efeito líquido da remoção de um elétron é o aumento da carga de Hirshfeld dos átomos de cério e o nivelamento das cargas dos átomos de oxigênio não envolvidos na ligação Ce–O terminal. A distância de ligação do átomo de cério envolvido na ligação Ce–O é reduzida em relação ao cluster neutro, ao passo que a distância de ligação do átomo de oxigênio envolvido nessa mesma ligação tem uma aumento da distância de ligação. Isto mostra que a remoção do elétron enfraqueceu a ligação e que o átomo de cério, foi atraído pelos átomos de oxigênio do cluster e o átomo de oxigênio ficou fracamente ligado ao átomo de cério com uma pequena carga residual.

A análise do pGMC aniônico mostra que a localização de um elétron sobre um átomo de cério faz com que a densidade eletrônica total se ajuste de modo que a carga absoluta sobre os outros átomos de cério diminua e a carga absoluta sobre os átomos de oxigênio aumente. Neste processo os átomos de oxigênio das ligações Ce–O terminais, por possuírem menor número de coordenação, desempenham papel crucial retirando densidade eletrônica do corpo central do cluster. Os quatro átomos de oxigênio próximos ao átomo de cério Ce^{3+} acabam tendo um pequeno aumento absoluto de carga em relação aos outros quatro que estão mais afastados. Devido a proximidade a quatro átomos de oxigênio eletronegativos o átomo de Ce^{3+} se afasta dos demais átomos do cluster, o que eleva sua distância de ligação. Contudo, as distâncias de ligação dos outros átomos de cério e dos átomos de oxigênio não é muito afetada pelo elétron adicional.

Considerando o pGMC catiônico e os clusters relacionados também observa-se que as cargas de Hirshfeld estão diretamente relacionadas com os ambientes químicos dos átomos. Porém ao contrário do cluster analisado anteriormente o pGMC catiônico e clusters relacionados não são clusters perfeitamente simétricos, mas alguns átomos ocupam posições que podem ser consideradas equivalentes. Basicamente, os átomos de cério podem ser divididos em três grupos de ambientes. Os átomos de oxigênio também podem ser divididos em grupos, porém é um número bem maior e isso não convém de ser feito.

No pGMC catiônico, conforme resultados da densidade de estados, o elétron é removido de um orbital que possui maior contribuição do estado $O\ p$. Esse resultado é comprovado pela redução da carga de Hirshfeld sobre o átomo de oxigênio da ligação

Ce—O—Ce. De modo geral, a carga sobre os átomos de oxigênio do centro da estrutura não sofrem variação de carga em relação ao cluster neutro, pois são a ponte para a transferência de carga. Em relação aos demais átomos, a remoção de um elétron provoca o aumento da carga absoluta sobre os átomos de cério e diminuição nas dos átomos de oxigênio, ao passo que o elétron adicional faz com que a carga absoluta nos átomos de cério diminuam e a dos oxigênios aumentem. A remoção de um elétron não provoca mudanças nas distâncias de ligações. Contudo, no cluster catiônico o íon Ce^{3+} se distancia dos outros átomos por possuir um raio maior.

3.3 Conclusões parciais

As 22 configurações representativas de $(\text{CeO}_2)_6$ são mínimos locais na superfície de energia potencial. Essas configurações possuem picos vibracionais na faixa de frequência que varia de 320 a 790 cm^{-1} , onde os picos cuja frequência é aproximadamente 754 cm^{-1} correspondem ao momento de dipolo resultante não nulo das ligações Ce—O terminais. Para essas configurações, existem concordância entre os parâmetros estruturais obtidos com os funcionais PBE e HSE06. Porém, em relação ao funcional PBE, a otimização com o funcional HSE06 leva à uma singela redução das distâncias de ligação dos clusters de $(\text{CeO}_2)_6$. Essa diferença é tão pequena que os valores obtidos com os funcionais PBE e HSE06 para o raio médio das configurações são muito próximos.

O pGMC neutro obtido com o funcional PBE é degenerado em energia com uma segunda configuração. Nos cálculos com o funcional HSE06 essa segunda configuração é o pGMC e possui aproximadamente 82 meV/f.u. a menos que o pGMC PBE. Além disso, não existe diferença significativa nos valores de energia dos sistemas otimizados e não otimizados com o funcional HSE06. As inversões na sequência de energia dos funcionais PBE e HSE06 se deve aos próprios funcionais. Ademais, para as mesmas 22 configurações de $(\text{CeO}_2)_6$, foram observadas diferenças quantitativas para as cargas de Hirshfeld e a diferença de energia entre os estados HOMO e o LUMO. Apesar da diferença quantitativa, qualitativamente, é possível verificar as mesmas tendências para essas propriedades eletrônicas.

As configurações de $(\text{CeO}_2)_6$ de maior energia total relativa tendem a perder elétrons mais facilmente que as configurações de menor energia, as quais acomodam melhor o elétron adicional. A adição ou a remoção de elétrons às 22 configurações $(\text{CeO}_2)_6$ provoca alterações estruturais mínimas, pois não envolve a quebra de ligações preexistentes nos clusters neutros. Em relação ao respectivo cluster de origem, a adição e a remoção de um elétron diminui a diferença de energia entre o HOMO e o LUMO, respectivamente, devido o surgimento de um estado vazio e um estado Ce f localizado. Todavia, apesar de não existir diferença estrutural significativa entre os clusters carregados e os cluster neutros de origem, a sequência de energia dos clusters aniônicos e catiônicos não é a mesma do seu

respectivo cluster neutro. Existem seis clusters catiônicos de menor energia que o cluster catiônico derivado do pGMC neutro. Quanto aos sistemas aniônicos, todos possuem maior energia que o cluster aniônico derivado do pGMC neutro.

No pGMC catiônico o elétron é removido de um orbital que possui maior contribuição do estado $O\ p$ do oxigênio em ponte na ligação $Ce-O-Ce$. O pGMC catiônico não possui ligação $Ce-O$ terminal, a qual que tem sido reportada como parte do sítio ativo $(O-Ce-O)^+$ dos clusters catiônicos. No pGMC aniônico o elétron adicional se localiza em um orbital $Ce\ f z^3$ de um átomo de cério mudando o seu estado de oxidação de Ce^{4+} para Ce^{3+} . Quanto ao pGMC neutro, todos os átomos de Ce estão no estado de oxidação Ce^{4+} e, portanto, nenhum estado localizado é observado no nível de energia do HOMO.

4 RESULTADOS: ADSORÇÃO DE METAIS DE TRANSIÇÃO SOBRE $(\text{CeO}_2)_6$

Neste capítulo serão apresentados os resultados para a adsorção de F, Na, Ni, Pd e Pt sobre $(\text{CeO}_2)_6$. As propriedades redox do átomo de cério foram estudadas em casos limites, isto é, mediante a adsorção de sódio, um átomo extremamente redutor, e da adsorção de flúor, um átomo extremamente oxidante. Uma vez analisada as propriedades de adsorção nesses dois extremos, também foi investigada a adsorção de metais de transição empregados em catálise, isto é, Ni, Pd e Pt. A priori a adsorção pode provocar a localização de estados Ce f , dessa forma foi empregado o funcional híbrido HSE06 nos cálculos desses sistemas. A adsorção foi feita sobre o pGMC neutro obtido com o funcional HSE06 apresentado no capítulo anterior.

Para facilitar a exposição dos resultados, o presente capítulo foi dividido em seis seções. Primeiramente é abordado o procedimento utilizado para obter os sítios de adsorção do pGMC neutro (seção 4.1), em seguida são apresentadas as propriedades energéticas (seção 4.2) e estruturais (seção 4.3) das diferentes configurações, bem como as densidades de estados (seção 4.4) e as cargas de Hirshfeld (seção 4.5) para as configurações de adsorção F/ $(\text{CeO}_2)_6$, Na/ $(\text{CeO}_2)_6$, Ni/ $(\text{CeO}_2)_6$, Pd/ $(\text{CeO}_2)_6$ e Pt/ $(\text{CeO}_2)_6$ de menor energia. Por fim, os resultados principais são apresentados na seção de conclusões (seção 4.6).

4.1 Sítios de adsorção sobre $(\text{CeO}_2)_6$

Para obtenção dos sítios de adsorção foram consideradas milhões de configurações geradas randomicamente pela adsorção de platina (qualquer átomo poderia ser utilizado) sobre o pGMC neutro obtido com o funcional HSE06. Todavia, devido a simetria desse cluster, muitos sítios de adsorção são equivalentes e consequentemente muitas configurações idênticas foram obtidas. Portanto, mediante análise de similaridade, grande parte dessas configurações foram eliminadas resultando em 12 configurações representativas não otimizadas de composição Pt/ $(\text{CeO}_2)_6$.

As configurações para F/ $(\text{CeO}_2)_6$, Na/ $(\text{CeO}_2)_6$, Ni/ $(\text{CeO}_2)_6$ e Pd/ $(\text{CeO}_2)_6$ foram obtidas substituindo o elemento Pt, respectivamente, pelos elementos F, Na, Ni e Pd em cada uma das 12 configurações Pt/ $(\text{CeO}_2)_6$. As diferentes configurações não otimizadas são mostradas na Figura 19, onde X corresponde ao sítio de adsorção e, consequentemente, as coordenadas iniciais dos átomos de F, Na, Ni, Pd ou Pt.

4.2 Energia de adsorção

As diferentes configurações de adsorção foram otimizadas utilizando o funcional de troca e correlação HSE06. Dessa forma, foram calculadas a energia total relativa,

Figura 19 – Diferentes sítios de adsorção obtidos para o cluster $(\text{CeO}_2)_6$. O sítio X corresponde as coordenadas iniciais dos átomos de F, Na, Ni, Pd, Pt das configurações não otimizadas.

E_{tot} , e a energia de adsorção, E_{ad} , de cada configuração. A energia total relativa, em meV por fórmula unitária, foi obtida pela diferença de energia total entre cada uma das configurações $\text{F}/(\text{CeO}_2)_6$, $\text{Na}/(\text{CeO}_2)_6$, $\text{Ni}/(\text{CeO}_2)_6$, $\text{Pd}/(\text{CeO}_2)_6$ e $\text{Pt}/(\text{CeO}_2)_6$ e a respectiva configuração de menor energia. Por sua vez, a energia de adsorção de cada configuração foi obtida pela equação:

$$E_{\text{ad}} = E^{\text{X}/(\text{CeO}_2)_6} - E^{\text{X}} - E^{(\text{CeO}_2)_6}, \quad (4.1)$$

onde $E^{\text{X}/(\text{CeO}_2)_6}$ é a energia total da configuração de adsorção $\text{X}/(\text{CeO}_2)_6$, ao passo que E^{X} e $E^{(\text{CeO}_2)_6}$ são, respectivamente, a energia total do átomo livre e do cluster.

Nas curvas de energias, mostradas na Figura 20, são observados platôs que indicam a existência de configurações degeneradas para os sistemas $\text{F}/(\text{CeO}_2)_6$, $\text{Na}/(\text{CeO}_2)_6$, $\text{Ni}/(\text{CeO}_2)_6$, $\text{Pd}/(\text{CeO}_2)_6$ e $\text{Pt}/(\text{CeO}_2)_6$. Existe maior número de configurações degeneradas para a adsorção de Pd e Na que para os demais sistemas de adsorção. Entre as configurações de composição $\text{Pd}/(\text{CeO}_2)_6$ existe menor diferença de energia. Logo, na expectativa de encontrar uma configuração de menor energia, foi estudado uma décima terceira configuração de composição $\text{Pd}/(\text{CeO}_2)_6$.

O cluster suporte para adsorção desses átomos é o mesmo, portanto é possível comparar as energias de adsorção dos diferentes sistemas. Dessa forma, frente a adsorção de flúor, o átomo de sódio se adsorve mais fortemente. A única exceção é o sistema

Figura 20 – Energia total relativa e energia de adsorção para os sistemas $F/(CeO_2)_6$ e $Na/(CeO_2)_6$, $Ni/(CeO_2)_6$, $Pd/(CeO_2)_6$ e $Pt/(CeO_2)_6$ obtidas mediante otimização com o funcional HSE06.

$Na/(CeO_2)_6$ de maior energia total relativa, que não é termodinamicamente favorável. Essa afirmativa tem como base o fato de a energia de adsorção ser positiva, portanto um indicativo de que a soma das energias dos sistemas isolados é menor que a do sistema adsorvido.

Na adsorção dos metais de transição, na maioria das configurações, o níquel interage mais fortemente com o cluster que a platina, que por sua vez interage mais fortemente que o paládio. Em outras palavras, o módulo da energia de adsorção para os sistemas de adsorção $Ni/(CeO_2)_6$ é maior que para os sistemas $Pt/(CeO_2)_6$, que por sua vez é maior que a dos sistemas $Pd/(CeO_2)_6$. Outra observação a ser feita é que apenas três estruturas de adsorção possuem energia de adsorção, em módulo, maior que os sistemas $Na/(CeO_2)_6$ de energia mais baixa, que são o sistema $Pt/(CeO_2)_6$ de menor energia e duas estruturas de adsorção $Ni/(CeO_2)_6$, que inclui o sistema $Ni/(CeO_2)_6$ de menor energia.

A maioria das estruturas degeneradas são geometricamente similares. Em outras palavras, apesar do ponto de partida ser 12 sítios de adsorção distintos, foram obtidos apenas quatro sistemas de adsorção para $Na/(CeO_2)_6$, seis sistemas para $Pd/(CeO_2)_6$ e, por fim, sete sistemas para $F/(CeO_2)_6$, $Ni/(CeO_2)_6$ e $Pt/(CeO_2)_6$. As diferentes estruturas de adsorção são mostradas na Figura 21. Das quatro estruturas distintas obtidas para o sistema $Na/(CeO_2)_6$, duas são degeneradas. Também existe duas estruturas distintas e degeneradas para o sistema $Pd/(CeO_2)_6$. Em ambos casos a diferença se deve ao ângulo de ligação $X-O-Ce$, onde X representa os átomos Na e Pd .

A configuração $F/(CeO_2)_6$ de menor energia ocorre mediante a formação de ligações iônicas $F-Ce$. Por sua vez, a configuração $F/(CeO_2)_6$ de maior energia ocorre quando se forma a ligação de caráter covalente $F-O$. A justificativa é a diferença de eletronegatividade,

Figura 21 – Sistemas de adsorção F/(CeO₂)₆, Na/(CeO₂)₆, Ni/(CeO₂)₆, Pd/(CeO₂)₆ e Pt/(CeO₂)₆ e suas respectivas energias de adsorção em meV.

isto é, uma vez que os clusters são sistemas iônicos, as ligações F–Ce são favorecidas. Além disso, quanto menores os ângulo formados entre quaisquer ligações F–Ce–O maior é a energia da configuração. Devido a menor repulsão, as adsorções F/(CeO₂)₆ mais estáveis são as que envolvem ligações do flúor com átomos de cério ligados a quatro átomos de oxigênio. Ainda é possível o átomo de flúor se ligar a dois átomos de cério ou ficar no centro da estrutura, equilibrado por atração eletrostática em direções opostas, contudo são sistemas de maior energia. Todavia, o fato do átomo de flúor fazer duas ligações com átomos de cério distintos e estar relativamente perto de dois átomos de oxigênio, torna o terceiro cluster em ordem decrescente de energia mais energético que o quinto cluster na mesma sequência.

A configuração $\text{Na}/(\text{CeO}_2)_6$ de menor energia é favorecida em 0,05 eV em relação a configuração $\text{F}/(\text{CeO}_2)_6$ de menor energia. Devido a diferença de eletronegatividade os átomos de sódio interagem apenas com os átomos de oxigênio. Na configuração $\text{Na}/(\text{CeO}_2)_6$ de menor energia o átomo de sódio forma três ligações iônicas $\text{Na}-\text{O}$. Por sua vez, as duas estruturas de adsorção $\text{Na}/(\text{CeO}_2)_6$ degeneradas possuem ligação $\text{Ce}-\text{O}-\text{Na}$ periféricas com uma diferença de 10° . O átomo de sódio, por ser um átomo volumoso ($1,86 \text{ \AA}$), torna a energia do sistema alta quando ocupa o espaço vazio no interior do cluster, principalmente devido a repulsão com os átomos de cério e a tensão estrutural gerada na estrutura. Neste caso, a energia é maior que para os sistemas antes da adsorção.

Existe maior diferença de eletronegatividade entre os pares $\text{O}-\text{Ni}$, $\text{O}-\text{Pd}$ e $\text{O}-\text{Pt}$ que nos pares $\text{Ce}-\text{Ni}$, $\text{Ce}-\text{Pd}$ e $\text{Ce}-\text{Pt}$. Dessa forma, a eletronegatividade também justifica a formação das interações $\text{O}-\text{X}$ nas diferentes estruturas de adsorção de $\text{Ni}/(\text{CeO}_2)_6$, $\text{Pd}/(\text{CeO}_2)_6$ e $\text{Pt}/(\text{CeO}_2)_6$. Nenhuma interação envolvendo os metais de transição e o átomo de cério é favorecida. De fato, conforme configuração $\text{Pt}/(\text{CeO}_2)_6$ de maior energia, quando o átomo de platina é colocado perto do átomo de cério o átomo se afasta da sua posição inicial e esse afastamento é favorecido em $-0,93 \text{ eV}$.

As estruturas obtidas para adsorção de metais de transição apresentam características em comum. Em outras palavras, estruturas parecidas são observadas na adsorção metais de transição. Contudo, além da diferença do átomo adsorvido, são observadas diferenças nos ângulos de ligações $\text{X}-\text{Ce}-\text{O}$. Um comportamento oposto à adsorção do paládio é observada na adsorção da platina. As estruturas de menor energia não apresentam o mesmo perfil, a configuração $\text{Ni}/(\text{CeO}_2)_6$ de menor energia liga-se ao átomo de oxigênio de uma ligação $\text{Ce}-\text{O}$ formando um ângulo de aproximadamente 180° . Por sua vez, a configuração $\text{Pd}/(\text{CeO}_2)_6$ de menor energia liga-se a um átomo de oxigênio não terminal onde os ângulos $\text{Pd}-\text{Ce}-\text{O}$ são mais espaçados. Na configuração $\text{Pt}/(\text{CeO}_2)_6$ de menor energia a platina interage com dois átomos de oxigênio do cluster, $\text{O}-\text{Pt}-\text{O}$.

Uma simples inspeção do clusters $\text{F}/(\text{CeO}_2)_6$, $\text{Na}/(\text{CeO}_2)_6$, $\text{Ni}/(\text{CeO}_2)_6$, $\text{Pd}/(\text{CeO}_2)_6$ e $\text{Pt}/(\text{CeO}_2)_6$ de menor energia aponta diferenças estruturais do cluster suporte. Para melhor compreensão dessas alterações, uma análise comparativa é imprescindível. Dessa forma, os resultados são apresentadas na próxima seção.

4.3 Parâmetros estruturais

Conforme Figura 22, a adsorção dos ametais F e Na e dos metais de transição provoca alterações estruturais no cluster neutro utilizado como suporte. A magnitude dessas alterações foi determinada através da variação do número de coordenação e das distâncias de ligações médias do cluster devido a adsorção. Os resultados são apresentados na Tabela 1, onde verifica-se que a adsorção de F , Na , Ni e Pd não afeta o número de coordenação médio do cluster. Todavia, na adsorção de Pt existe uma redução de 14,3%

Figura 22 – Sistemas de adsorção $F/(CeO_2)_6$, $Na/(CeO_2)_6$, $Ni/(CeO_2)_6$, $Pd/(CeO_2)_6$ e $Pt/(CeO_2)_6$ de menor energia e seus respectivos sítios de adsorção X no cluster neutro.

do número de coordenação médio do cluster. Essa redução está associada a quebra de duas ligações Ce–O e o afastamento desses átomos na estrutura adsorvida.

Em todas as adsorções existem variações das distâncias de ligações, onde na maioria dos casos, com exceção da platina, ocorre o aumento das distâncias médias de ligações em relação ao cluster neutro. No sistema de adsorção $F/(CeO_2)_6$ de menor energia as alterações das distâncias de ligação dos átomos de cério mais significativas são as que envolvem os átomos Ce e O da ligação Ce–O terminal. Devido a remoção de um elétron da ligação Ce–O terminal, a atração entre os átomos de Ce e O é enfraquecida e, conseqüentemente, a distância entre esses átomos aumenta. Por sua vez, o aumento das distâncias de ligação no sistema de adsorção $Na/(CeO_2)_6$ se deve a dois fatores. O primeiro é redução de um átomo de Ce^{4+} para Ce^{3+} , que por ter um raio iônico maior se distancia dos outros átomos. O segundo fator é o aumento das distâncias médias de ligação dos dois átomos de oxigênio, aos quais o átomo de sódio está diretamente ligado.

O aumento das distâncias de ligação devido a adsorção de Ni se deve ao aumento da distância da ligação Ce–O na qual o átomo de níquel se adsorve (ligação Ce–O–Ni), bem como a existência de um átomo de cério no estado de oxidação Ce^{3+} , que se afasta do cluster aumentando a distância de ligação média. Por sua vez, a adsorção de platina, provoca maiores alterações estruturais, a redução das distâncias de ligação média está relacionada principalmente a formação de ligações eletrostáticas curtas entre Ce–O–Pt–O–Ce. Dentre as adsorções estudadas, a adsorção de Pd provoca menores alterações estruturais.

Tabela 1 – Propriedades dos sistemas de adsorção de menor energia formados pela deposição dos átomos F, Na, Ni, Pd e Pt sobre o cluster suporte: Distância entre o adatom e o átomo de Ce ou O mais próximos ($d^{ad-Ce/O}$), variação do número de coordenação ($\overline{\Delta CN}$), variação das distâncias de ligação ($\overline{\Delta d_{av}}$), energia de adsorção E_{ad} e momento magnético resultante (m_T).

	$d^{ad-Ce/O}(\text{\AA})$	$\overline{\Delta CN} (\%)$	$\overline{\Delta d_{av}} (\%)$	$E_{ad} (\text{eV})$	$m_T (\mu_B)$
$(\text{CeO}_2)_6$	-	-	-	-	0,00
F/ $(\text{CeO}_2)_6$	2,07	0,00	0,33	-2,94	1,00
Na/ $(\text{CeO}_2)_6$	2,28	0,00	0,82	-2,99	1,00
Ni/ $(\text{CeO}_2)_6$	1,74	0,00	1,06	-3,38	2,00
Pd/ $(\text{CeO}_2)_6$	2,07	0,00	0,28	-1,20	0,00
Pt/ $(\text{CeO}_2)_6$	2,00	-14,3	-1,52	-3,28	0,00

Dessa forma, apesar de pertencerem ao mesmo grupo da tabela periódica, observa-se um comportamento distinto para adsorção dos metais de transição Ni, Pd e Pt.

4.4 Densidade de estados

Devido a diferença de eletronegatividade entre os átomos de Ce e F, a ligação Ce–F é puramente eletrostática. Dessa forma, na Figura 23 observa-se que o átomo de flúor, por ser muito eletronegativo, retira um elétron de uma ligação Ce–O que possui uma forte contribuição do estado O p . De acordo com o apêndice F (Figura 33), observa-se que esse elétron corresponde a uma ligação Ce–O terminal, a qual sofre uma pequena deformação angular em relação ao cluster neutro. Conforme Tabela 1 e Figura 24, a configuração F/ $(\text{CeO}_2)_6$ de menor energia possui momento magnético resultante equivalente a $1,00 \mu_B$ que corresponde, respectivamente, ao elétron desemparelhado da ligação Ce–O terminal.

Para a configuração Na/ $(\text{CeO}_2)_6$ de menor energia as densidades de estado indicam que o átomo de Na perde um elétron para o cluster de óxido de cério. O elétron perdido pelo átomo de sódio se localiza sobre um átomo de Ce mudando o seu estado de oxidação de Ce^{4+} para Ce^{3+} . Conforme apêndice F (Figura 34), o átomo de cério reduzido de Ce^{4+} para Ce^{3+} é o mesmo que é reduzido devido a adição de um elétron ao cluster neutro. Conforme Figura 24, o momento magnético resultante igual $1,00 \mu_B$ corresponde ao elétron localizado no orbital Ce fz^3 do íon Ce^{3+} .

Assim como na adsorção de sódio, a Figura 23 mostra que a adsorção de Ni provoca a mudança do estado de oxidação de um átomo de Ce^{4+} para Ce^{3+} . O átomo de cério reduzido nessa adsorção é o mesmo reduzido na adsorção do sódio e na adição de um elétron ao cluster neutro. Conforme Tabela 1 e Figura 24, na configuração Ni/ $(\text{CeO}_2)_6$ o momento magnético resultante é de $2,00 \mu_B$ e, conforme apêndice F (Figura 35) corresponde ao elétron desemparelhado sobre a ligação Ce–O–Ni e ao elétron localizado no orbital Ce fz^3 do átomo de cério com estado de oxidação Ce^{3+} .

Figura 23 – PDOS para as configurações $F/(CeO_2)_6$, $Na/(CeO_2)_6$, $Ni/(CeO_2)_6$, $Pd/(CeO_2)_6$ e $Pt/(CeO_2)_6$ de menor energia.

Por sua vez, a adsorção dos átomos de Pd e Pt não muda os estados de oxidação dos átomos de Ce^{4+} para Ce^{3+} . As configurações $Pd/(CeO_2)_6$ e $Pt/(CeO_2)_6$ possuem momento magnético resultante nulo. A banda de valência desses sistemas é composta principalmente pelos estados $O p$, $Ce f$ e $Ce d$ do óxido e pelo estado d do metal de transição. Observa-se que o gap HOMO-LUMO é maior para a adsorção do Pd que para a adsorção da Pt. Conforme Figura 23 no nível zero de energia observa-se a participação predominante do

Figura 24 – Orbitais para $\text{F}/(\text{CeO}_2)_6$, $\text{Na}/(\text{CeO}_2)_6$, $\text{Ni}/(\text{CeO}_2)_6$, $\text{Pd}/(\text{CeO}_2)_6$ e $\text{Pt}/(\text{CeO}_2)_6$ de menor energia.

estado Pt d seguida pelo estado O p . De fato, de acordo com a Figura 24 é possível verificar esses estados. Além disso, nota-se que o orbital HOMO é um orbital não ligante, pois não existe a sobreposição dos estados Pt d e O p . Para o sistema $\text{Pd}/(\text{CeO}_2)_6$ também é observado que o HOMO é um orbital não ligante.

4.5 Análise de Hirshfeld - Cargas efetivas

Nesse momento convém correlacionar os resultados da adsorção de flúor e sódio sobre o cluster neutro de menor energia e os resultados da ionização e afinidade eletrônica do mesmo cluster. Em outras palavras, assim como na adsorção, o elétron removido do cluster neutro de menor energia é de uma ligação Ce–O periférica e possui uma maior contribuição do estado O p . Já a adsorção de sódio tem o mesmo efeito que a adição de um elétron no cluster neutro, isto é, em ambos os casos o elétron se localiza sobre o mesmo átomo de cério. Dessa forma, o efeito eletrônico líquido da adsorção de sódio e flúor é, respectivamente, adicionar e remover densidade eletrônica.

Conforme Figura 25, observa-se que o átomo de sódio doa 0,51 de carga para o sistema, ao passo que o átomo de flúor retira $-0,33$ de carga. A adsorção de sódio altera mais a carga dos átomos que a adsorção do flúor. A retirada de carga pelo flúor faz com que a carga positiva sobre a maioria dos átomos aumente, com exceção do átomo de cério a que está ligado. Em contrapartida, a adsorção de sódio leva a uma diminuição da carga sobre todos os átomos de cério e alguns átomos de oxigênio.

Figura 25 – Cargas de Hirshfeld obtidas para os sistemas de adsorção Ni/(CeO₂)₆, Pd/(CeO₂)₆ e Pt/(CeO₂)₆ de menor energia total relativa.

A análise das transferências de carga dos sistemas $\text{Ni}/(\text{CeO}_2)_6$, $\text{Pd}/(\text{CeO}_2)_6$ e $\text{Pt}/(\text{CeO}_2)_6$ mostra que os três metais transferem carga com magnitudes distintas. O átomo de níquel transfere mais carga que os átomos de Pd e Pt. A adsorção de níquel reduz a carga sobre todos os átomos de Ce do sistema, principalmente do átomo de Ce 4 que é reduzido a Ce^{3+} . Observa-se um aumento das cargas sobre todos os átomos de O, com exceção do átomo de O 11 ao qual o átomo de níquel está ligado. Isso ocorre devido a delocalização de um elétron sobre a ligação Ce–O–Ni. As transferências de carga envolvendo o átomo de paládio possui efeito local envolvendo os átomos de Ce 4, Ce 5 e Ce 6 e o átomo de O 10. Devido a transferência de carga da platina, existe uma redução das cargas sobre os átomos Ce 1, Ce 3 e Ce 6 e de alguns átomos de oxigênio, incluindo aqueles aos quais a platina está ligada.

4.6 Conclusões parciais

Apesar do ponto de partida ser 12 sítios de adsorção distintos, foram obtidos apenas quatro configurações para $\text{Na}/(\text{CeO}_2)_6$, seis para $\text{Pd}/(\text{CeO}_2)_6$ e, por fim, sete configurações de $\text{F}/(\text{CeO}_2)_6$, $\text{Ni}/(\text{CeO}_2)_6$ e $\text{Pt}/(\text{CeO}_2)_6$, isto porque muitas configurações degeneradas e geometricamente similares foram obtidas. Dentre os metais de transição, o níquel tende a interagir mais fortemente com o cluster que a platina, a qual interage mais fortemente que o paládio. Quanto aos ametais, o átomo de sódio se adsorve mais fortemente que o átomo de flúor. Os metais de transição e o átomo de Na transferem carga para o cluster, ao passo que o átomo de flúor retira carga. Em todos os casos apenas ligações iônicas são formadas. A adsorção dos ametais F e Na e dos metais de transição provoca alterações estruturais no cluster suporte com magnitudes distintas. Apesar de pertencerem ao mesmo grupo da tabela periódica, um comportamento oposto à adsorção do paládio é observada na adsorção da platina. Na configurações de menor energia, a adsorção de platina provoca maiores alterações estruturais que a adsorção de Ni e Pd.

Assim como na adsorção de sódio, a adsorção de Ni provoca a mudança do estado de oxidação de um átomo de Ce^{4+} para Ce^{3+} . O elétron localizado sobre o átomo de Ce^{3+} justifica o momento magnético resultante $1,00 \mu_B$ na configuração $\text{Na}/(\text{CeO}_2)_6$ de menor energia. Na configuração $\text{Ni}/(\text{CeO}_2)_6$ de menor energia o momento magnético resultante de $2,00 \mu_B$ corresponde ao elétron desemparelhado sobre a ligação Ce–O–Ni e ao elétron localizado no átomo de cério com estado de oxidação Ce^{3+} . Por sua vez, a adsorção dos átomos de Pd e Pt não muda os estados de oxidação dos átomos de Ce^{4+} para Ce^{3+} . As configurações $\text{Pd}/(\text{CeO}_2)_6$ e $\text{Pt}/(\text{CeO}_2)_6$ possuem momento magnético resultante nulo. Por sua vez, a configuração $\text{F}/(\text{CeO}_2)_6$ de menor energia possui momento magnético resultante equivalente a $1,00 \mu_B$ que corresponde ao elétron desemparelhado da ligação Ce–O terminal.

5 CONCLUSÕES

Neste projeto um conjunto composto por 243 clusters de $(\text{CeO}_2)_6$ foram pré-otimizados com o funcional PBE e, através de análise de similaridade, utilizados como ponto de partida para obtenção de um subconjunto representativo constituído por 22 configurações de $(\text{CeO}_2)_6$. Através de cálculos de frequências vibracionais verificou-se que essas configurações representativas são mínimos locais na superfície de energia potencial. Por conseguinte, foram utilizadas no estudo das propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas, bem como no estudo da ionização e afinidade eletrônica dos clusters de óxido de cério.

A otimização das 22 configurações com o funcional híbrido HSE06 propiciou a realização de análises comparativas entre os funcionais PBE e HSE06. De modo geral, os funcionais PBE e HSE06 apresentam os mesmos resultados para os parâmetros estruturais de 22 configurações de $(\text{CeO}_2)_6$. Contudo, são observadas inversões na sequência de energia total relativa dessas configurações. Ademais, foram observadas diferenças quantitativas para as cargas de Hirshfeld e o gap de energia entre os estados HOMO e o LUMO obtidos com os funcionais PBE e HSE06. Apesar da diferença quantitativa, qualitativamente é possível verificar as mesmas tendências para as propriedades eletrônicas.

Através do potencial de ionização e da afinidade eletrônica verificou-se que as configurações de $(\text{CeO}_2)_6$ de maior energia total relativa perdem um elétron mais facilmente que as de menor energia. No entanto, as configurações de menor energia acomodam melhor o elétron adicional. A sequência de energia dos clusters aniônicos e catiônicos não é a mesma do seu respectivo cluster neutro de origem. O pGMC aniônico é derivado do pGMC neutro, contudo o pGMC catiônico não. De modo geral, existem seis clusters catiônicos de energia menor que o cluster catiônico derivado do pGMC neutro.

O sítio ativo dos clusters catiônicos $(\text{CeO}_2)_n^+$ com $n = 2 - 5$ tem sido reportado como uma fração $(\text{OCeO})^\cdot$ que possui uma ligação Ce–O terminal. Contudo, os resultados indicam que o pGMC catiônico de configuração $(\text{CeO}_2)_6^+$ (com $n = 6$) não possui essa ligação Ce–O terminal e o elétron é removido de um orbital que possui contribuição predominante do estado O p do oxigênio da ligação Ce–O–Ce. Por sua vez, no pGMC aniônico o elétron adicional se localiza em um orbital Ce fz^3 mudando o estado de oxidação de Ce^{4+} para Ce^{3+} . Em relação ao respectivo cluster de origem, a adição e a remoção de um elétron diminui a diferença de energia entre o HOMO e o LUMO, respectivamente, devido o surgimento de um estado vazio e um estado Ce f localizado.

As análises das propriedades físico-químicas dos clusters neutros e carregados permitiram melhor compreensão das diferentes configurações de adsorção. De fato, observa-

se uma correlação entre os resultados da adsorção de sódio e flúor sobre o pGMC neutro obtido com o funcional HSE06 e os resultados da ionização e afinidade eletrônica do mesmo cluster. O átomo de sódio, por ser um átomo redutor, tende a se oxidar e provocar a redução de outros átomos. Dessa forma, a adsorção de sódio tem o mesmo efeito que a adição de um elétron ao pGMC neutro, isto é, em ambos os casos um elétron se localiza em um orbital Ce fz^3 do mesmo átomo de cério, mudando seu estado de oxidação de Ce^{4+} para Ce^{3+} . O átomo de flúor, apesar de se adsorver sobre um átomo de cério na configuração $F/(CeO_2)_6$ de menor energia, induz a oxidação de um átomo de oxigênio. O elétron é removido de uma ligação Ce–O periférica que possui maior contribuição do estado O p do oxigênio. Dessa forma, o efeito eletrônico líquido da adsorção de um átomo fortemente redutor (Na) e um átomo fortemente oxidante (F) é, respectivamente, adicionar e remover densidade eletrônica.

Em todas as configurações de adsorção apenas ligações iônicas são formadas, isto é, apenas a ligação Ce–X ou O–X com maior diferença de eletronegatividade, nas quais ocorre transferência de carga para o elemento mais eletronegativo. Os três metais de transição se adsorvem sobre átomos de oxigênio e, assim como o átomo de sódio, se comportam como agentes redutores transferindo carga para o cluster. O átomo de níquel transfere carga com maior magnitude que os átomos de Pd e Pt. Na configuração $Ni/(CeO_2)_6$ de menor energia o momento magnético resultante é de $2,00 \mu_B$ e corresponde ao elétron desemparelhado sobre a ligação Ce–O–Ni e ao elétron localizado no orbital Ce fz^3 do átomo de cério com estado de oxidação Ce^{3+} . O átomo de cério reduzido nessa adsorção é o mesmo reduzido na adsorção do sódio e na adição de um elétron ao pGMC neutro. Por sua vez, a adsorção dos átomos de Pd e Pt não muda os estados de oxidação dos átomos de Ce^{4+} . As configurações $Pd/(CeO_2)_6$ e $Pt/(CeO_2)_6$ possuem momento magnético resultante nulo.

A adsorção dos ametais F e Na e dos metais de transição provoca alterações estruturais no cluster suporte com magnitudes distintas. Apesar de pertencerem ao mesmo grupo da tabela periódica e possuírem estruturas parecidas, em termos da sequência de energia, um comportamento oposto à adsorção do paládio é observada na adsorção da platina. Na configurações de menor energia, a adsorção de platina provoca maiores alterações estruturais que a adsorção de Ni e Pd. Dentre os metais de transição, o níquel tende a interagir mais fortemente com o cluster que a platina, a qual interage mais fortemente que o paládio. Quanto aos ametais, o átomo de sódio se adsorve mais fortemente que o átomo de flúor.

REFERÊNCIAS

- 1 WANG, X.; GORTE, R. Steam reforming of n-butane on Pd/ceria. **Catalysis Letters**, v. 73, n. 1, p. 15–19, 2001.
- 2 GORTE, R. J. Ceria in catalysis: From automotive applications to the water-gas shift reaction. **AIChE Journal**, v. 56, n. 5, p. 1126–1135, 2010.
- 3 CASTANO, C. E.; MADDELA, S.; O'KEEFE, M. J.; WANG, Y.-M. A comparative study on the corrosion resistance of cerium-based conversion coatings on AZ91D and AZ31 B magnesium alloys. **ECS Transactions**, v. 41, n. 15, p. 3–12, 2012.
- 4 ARDELEAN, H.; FRATEUR, I.; MARCUS, P. Corrosion protection of magnesium alloys by cerium, zirconium and niobium-based conversion coatings. **Corrosion Science**, v. 50, n. 7, p. 1907–1918, 2008.
- 5 SURESH, R.; PONNUSWAMY, V.; MARIAPPAN, R. Nanostructured cerium oxide thin films by nebulized spray pyrolysis (NSP) technique: Impact of surfactants on the structural, optical and compositional properties. **Ceramics International**, v. 40, n. 8, p. 13515–13527, 2014.
- 6 MANSILLA, C. Structure, microstructure and optical properties of cerium oxide thin films prepared by electron beam evaporation assisted with ion beams. **Solid State Sciences**, v. 11, n. 8, p. 1456–1464, 2009.
- 7 TSUNEKAWA, S.; FUKUDA, T.; KASUYA, A. Blue shift in ultraviolet absorption spectra of monodisperse CeO_{2-x} nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, v. 87, n. 3, p. 1318–1321, 2000.
- 8 YABE, S.; SATO, T. Cerium oxide for sunscreen cosmetics. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 171, n. 1-2, p. 7–11, 2003.
- 9 CAO, X.; VASSEN, R.; STOEVEER, D. Ceramic materials for thermal barrier coatings. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, n. 1, p. 1–10, 2004.
- 10 LEE, S.-H.; LU, Z.; BABU, S.; MATIJEVIĆ, E. Chemical mechanical polishing of thermal oxide films using silica particles coated with ceria. **Journal of Materials Research**, v. 17, n. 10, p. 2744–2749, 2002.
- 11 SUDA, S. Nanocomposite glass abrasives. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 122, n. 1424, p. 244–249, 2014.
- 12 XIE, Y.; TANG, Y.; LIU, J. A verification of the reaction mechanism of direct carbon solid oxide fuel cells. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 17, n. 1, p. 121–127, 2013.
- 13 MURRAY, E. P.; TSAI, T.; BARNETT, S. A direct-methane fuel cell with a ceria-based anode. **Nature**, v. 400, n. 6745, p. 649, 1999.
- 14 CHEN, J.; PATIL, S.; SEAL, S.; MCGINNIS, J. F. Rare earth nanoparticles prevent retinal degeneration induced by intracellular peroxides. **Nature Nanotechnology**, v. 1, n. 2, p. 142, 2006.

-
- 15 LEE, S. S.; SONG, W.; CHO, M.; PUPPALA, H. L.; NGUYEN, P.; ZHU, H.; SEGATORI, L.; COLVIN, V. L. Antioxidant properties of cerium oxide nanocrystals as a function of nanocrystal diameter and surface coating. **ACS Nano**, v. 7, n. 11, p. 9693–9703, 2013.
- 16 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.
- 17 MONTINI, T.; MELCHIONNA, M.; MONAI, M.; FORNASIERO, P. Fundamentals and catalytic applications of CeO₂-Based materials. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 10, p. 5987–6041, 2016.
- 18 WACHS, I. E.; ROUTRAY, K. Catalysis science of bulk mixed oxides. **ACS Catalysis**, v. 2, n. 6, p. 1235–1246, 2012.
- 19 PAIER, J.; PENSCHKE, C.; SAUER, J. Oxygen defects and surface chemistry of ceria: quantum chemical studies compared to experiment. **Chemical Reviews**, v. 113, n. 6, p. 3949–3985, 2013.
- 20 ZHOU, Y. **Nanostructured cerium oxide based catalysts: synthesis, physical properties, and catalytic performance**. 2015. 212 f. Tese (Doutorado) - The University of Nebraska, Lincoln, 2015.
- 21 REED, K.; CORMACK, A.; KULKARNI, A.; MAYTON, M.; SAYLE, D.; KLAESSIG, F.; STADLER, B. Exploring the properties and applications of nanoceria: is there still plenty of room at the bottom? **Environmental Science: Nano**, v. 1, n. 5, p. 390–405, 2014.
- 22 GAO, P.; KANG, Z.; FU, W.; WANG, W.; BAI, X.; WANG, E. Electrically driven redox process in cerium oxides. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 12, p. 4197–4201, 2010.
- 23 DA SILVA, J. L. F.; GANDUGLIA-PIROVANO, M. V.; SAUER, J.; BAYER, V.; KRESSE, G. Hybrid functionals applied to rare-earth oxides: the example of ceria. **Physical Review B**, v. 75, n. 4, p. 045121, 2007.
- 24 DESHPANDE, S.; PATIL, S.; KUCHIBHATLA, S. V.; SEAL, S. Size dependency variation in lattice parameter and valency states in nanocrystalline cerium oxide. **Applied Physics Letters**, v. 87, n. 13, p. 133113, 2005.
- 25 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.
- 26 DA SILVA, J. L. F. Stability of the Ce₂O₃ phases: a DFT+U investigation. **Physical Review B**, v. 76, n. 19, p. 193108, 2007.
- 27 CAMPBELL, C. T.; PEDEN, C. H. F. Oxygen vacancies and catalysis on ceria surfaces. **Science**, v. 309, n. 5735, p. 713–714, 2005.
- 28 TROVARELLI, A. Catalytic properties of ceria and CeO₂-containing materials. **Catalysis Reviews**, v. 38, n. 4, p. 439–520, 1996.

- 29 SHELEF, M.; MCCABE, R. W. Twenty-five years after introduction of automotive catalysts: what next? **Catalysis Today**, v. 62, n. 1, p. 35–50, 2000.
- 30 KAŠPAR, J.; FORNASIERO, P.; GRAZIANI, M. Use of CeO₂-based oxides in the three-way catalysis. **Catalysis Today**, v. 50, n. 2, p. 285–298, 1999.
- 31 KUGAI, J.; MILLER, J. T.; GUO, N.; SONG, C. Oxygen-enhanced water gas shift on ceria-supported Pd–Cu and Pt–Cu bimetallic catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 277, n. 1, p. 46–53, 2011.
- 32 GORTE, R.; ZHAO, S. Studies of the water-gas-shift reaction with ceria-supported precious metals. **Catalysis Today**, v. 104, n. 1, p. 18–24, 2005.
- 33 XU, W.; SI, R.; SENANAYAKE, S. D.; LLORCA, J.; IDRIS, H.; STACCHIOLA, D.; HANSON, J. C.; RODRIGUEZ, J. A. In situ studies of CeO₂-supported Pt, Ru, and Pt–Ru alloy catalysts for the water–gas shift reaction: active phases and reaction intermediates. **Journal of Catalysis**, v. 291, p. 117–126, 2012.
- 34 BRUIX, A.; RODRIGUEZ, J. A.; RAMÍREZ, P. J.; SENANAYAKE, S. D.; EVANS, J.; PARK, J. B.; STACCHIOLA, D.; LIU, P.; HRBEK, J.; ILLAS, F. A new type of strong metal-support interaction and the production of H₂ through the transformation of water on Pt/CeO₂(111) and Pt/CeO_x/TiO₂(110) catalysts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 21, p. 8968–8974, 2012.
- 35 LI, Y.; FU, Q.; FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M. Low-temperature water-gas shift reaction over Cu- and Ni-loaded cerium oxide catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 27, n. 3, p. 179–191, 2000.
- 36 FAN, L.; WANG, C.; CHEN, M.; ZHU, B. Recent development of ceria-based (nano) composite materials for low temperature ceramic fuel cells and electrolyte-free fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 234, p. 154–174, 2013.
- 37 JANOŠ, P.; EDERER, J.; PILAŘOVÁ, V.; HENYCH, J.; TOLASZ, J.; MILDE, D.; OPLETAL, T. Chemical mechanical glass polishing with cerium oxide: effect of selected physico-chemical characteristics on polishing efficiency. **Wear**, v. 362–363, p. 114–120, 2016.
- 38 FEYNMAN, R. P. There's plenty of room at the bottom. **Engineering and Science**, v. 23, n. 5, p. 22–36, 1960.
- 39 NAGATA, T.; MIYAJIMA, K.; HARDY, R. A.; METHA, G. F.; MAFUNÉ, F. Reactivity of oxygen deficient cerium oxide clusters with small gaseous molecules. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 119, n. 22, p. 5545–5552, 2015.
- 40 WU, X.-N.; ZHAO, Y.-X.; XUE, W.; WANG, Z.-C.; HE, S.-G.; DING, X.-L. Active sites of stoichiometric cerium oxide cations (Ce_mO_{2m}⁺) probed by reactions with carbon monoxide and small hydrocarbon molecules. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, n. 16, p. 3984–3997, 2010.
- 41 DING, X.-L.; WU, X.-N.; ZHAO, Y.-X.; MA, J.-B.; HE, S.-G. Double-oxygen-atom transfer in reactions of Ce_mO_{2m}⁺ (m = 2–6) with C₂H₂. **ChemPhysChem**, v. 12, n. 11, p. 2110–2117, 2011.

- 42 AKIN, S.; ARD, S.; DYE, B.; SCHAEFER, H.; DUNCAN, M. Photodissociation of cerium oxide nanocluster cations. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 120, n. 15, p. 2313–2319, 2016.
- 43 NAGATA, T.; MIYAJIMA, K.; MAFUNÉ, F. Stable stoichiometry of gas-phase cerium oxide cluster ions and their reactions with CO. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 119, n. 10, p. 1813–1819, 2015.
- 44 _____. Oxidation of nitric oxide on gas-phase cerium oxide clusters via reactant adsorption and product desorption processes. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 119, n. 41, p. 10255–10263, 2015.
- 45 HIRABAYASHI, S.; ICHIHASHI, M. Oxidation of CO and NO on composition-selected cerium oxide cluster cations. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 117, n. 37, p. 9005–9010, 2013.
- 46 _____. Oxidation of composition-selected cerium oxide cluster cations by O₂. **Chemical Physics Letters**, v. 564, p. 16–20, 2013.
- 47 BUROW, A. M.; WENDE, T.; SIERKA, M.; WŁODARCZYK, R.; SAUER, J.; CLAES, P.; JIANG, L.; MEIJER, G.; LIEVENS, P.; ASMIS, K. R. Structures and vibrational spectroscopy of partially reduced gas-phase cerium oxide clusters. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, n. 43, p. 19393–19400, 2011.
- 48 ZHOU, Z.-X.; WANG, L.-N.; LI, Z.-Y.; HE, S.-G.; MA, T.-M. Oxidation of SO₂ to SO₃ by cerium oxide cluster cations Ce₂O₄⁺ and Ce₃O₆⁺. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 120, n. 22, p. 3843–3848, 2016.
- 49 AUBRIET, F.; GAUMET, J.-J.; JONG, W. A. D.; GROENEWOLD, G. S.; GIANOTTO, A. K.; MCILWAIN, M. E.; STIPDONK, M. J. V.; LEAVITT, C. M. Cerium oxyhydroxide clusters: formation, structure, and reactivity. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 113, n. 22, p. 6239–6252, 2009.
- 50 WU, X.-N.; DING, X.-L.; BAI, S.-M.; XU, B.; HE, S.-G.; SHI, Q. Experimental and theoretical study of the reactions between cerium oxide cluster anions and carbon monoxide: Size-dependent reactivity of Ce_nO_{2n+1}[−] (n = 1–21). **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 27, p. 13329–13337, 2011.
- 51 FELTON, J. A.; RAY, M.; WALLER, S. E.; KAFADER, J. O.; JARROLD, C. C. Ce_xO_y[−] (x = 2–3) + D₂O reactions: stoichiometric cluster formation from deuterioxide decomposition and anti-arrhenius behavior. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 118, n. 43, p. 9960–9969, 2014.
- 52 LI, S.; LU, H.; LI, P.; YANG, Z.; GUO, Z. First-principles local density approximation (generalized gradient approximation)+ U study of catalytic Ce_nO_m clusters: U value differs from bulk. **The Journal of Chemical Physics**, v. 128, n. 16, p. 164718, 2008.
- 53 CHUAN, C.; HUI-LUNG, C.; MENG-HSIUNG, W.; SHIN-PON, J.; CHANG, J.-G.; CHANG, C.-S. Structural properties of (CeO₂)_n (n = 1–5) nanoparticle: molecular mechanics and first principle studies. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 29, n. 11, p. 1117–1121, 2008.

- 54 BRUIX, A.; NEYMAN, K. M.; ILLAS, F. Adsorption, oxidation state, and diffusion of Pt atoms on the CeO₂(111) surface. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 33, p. 14202–14207, 2010.
- 55 BRUIX, A.; NAZARI, F.; NEYMAN, K. M.; ILLAS, F. On the adsorption and formation of Pt dimers on the CeO₂(111) surface. **The Journal of Chemical Physics**, v. 135, n. 24, p. 244708, 2011.
- 56 CHEN, H.-T.; CHANG, J.-G. Computational investigation of CO adsorption and oxidation on iron-modified cerium oxide. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 30, p. 14745–14753, 2011.
- 57 KIM, H. Y.; LEE, H. M.; HENKELMAN, G. CO oxidation mechanism on CeO₂-supported Au nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 3, p. 1560–1570, 2012.
- 58 NOLAN, M. Charge transfer and formation of reduced Ce³⁺ upon adsorption of metal atoms at the ceria(110) surface. **The Journal of Chemical Physics**, v. 136, n. 13, p. 134703, 2012.
- 59 WILSON, E. L.; GRAU-CRESPO, R.; PANG, C. L.; CABAILH, G.; CHEN, Q.; PURTON, J. A.; CATLOW, C. R. A.; BROWN, W. A.; de Leeuw, N. H.; THORNTON, G. Redox behavior of the model catalyst Pd/CeO_{2-x}/Pt(111). **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 29, p. 10918–10922, 2008.
- 60 NAGATA, T.; MIYAJIMA, K.; MAFUNE, F. Gold atoms supported on gas-phase cerium oxide cluster ions: Stable stoichiometry and reactivity with CO. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 120, n. 39, p. 7624–7633, 2016.
- 61 PIOTROWSKI, M. J.; TERESHCHUK, P.; Da Silva, J. L. F. Theoretical investigation of small transition-metal clusters supported on the CeO₂(111) surface. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 188, n. 37, p. 21438–21446, 2014.
- 62 TERESHCHUK, P.; FREIRE, R. L. H.; UNGUREANU, C. G.; SEMINOVSKI, Y.; KIEJNA, A.; Da Silva, J. L. F. The role of charge transfer in the oxidation state change of Ce atoms in the TM₁₃–CeO₂(111) systems (TM = Pd, Ag, Pt, Au): a DFT+U investigation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 20, p. 13520–13530, 2015.
- 63 KRESSE, G.; BLAHA, P.; Da Silva, J. L. F.; GANDUGLIA-PIROVANO, M. V. Comment on “Taming multiple valency with density functionals: a case study of defective ceria”. **Physical Review B**, v. 72, n. 23, p. 237101, 2005.
- 64 DA SILVA, J. L. F.; GANDUGLIA-PIROVANO, M. V.; SAUER, J. Formation of the cerium orthovanadate CeVO₄ : DFT+U study. **Physical Review B**, v. 76, n. 12, p. 125117, 2007.
- 65 BORN, M.; OPPENHEIMER, J. R. Zur quantentheorie der molekeln. **Annalen der Physik**, v. 389, n. 20, p. 457–484, 1927.
- 66 SCHRÖDINGER, E. An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. **Physical Review**, v. 28, n. 6, p. 1049, 1926.

- 67 BLINDER, S. Basic concepts of self-consistent-field theory. **American Journal of Physics**, v. 33, n. 6, p. 431–443, 1965.
- 68 HARTREE, D. R. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part i. theory and methods. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 24, n. 01, p. 89–110, 1928.
- 69 _____. 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. 111–132, 1928.
- 70 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, v. 136, n. 3B, p. B864–B871, 1964.
- 71 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, 1965.
- 72 SZABO, A.; OSTLUND, N. S. **Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory**. New York: Dover Publications, 1996. 466 p.
- 73 BARTLETT, R. J.; MUSIAL, M. Coupled-cluster theory in quantum chemistry. **Reviews of Modern Physics**, v. 79, n. 1, p. 291, 2007.
- 74 KOHN, W.; BECKE, A. D.; PARR, R. G. Density functional theory of electronic structure. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 31, p. 12974–12980, 1996.
- 75 HEYD, J.; SCUSERIA, G. E.; ERNZERHOF, M. Hybrid functionals based on a screened coulomb potential. **The Journal of Chemical Physics**, v. 118, n. 18, p. 8207–8215, 2003.
- 76 HEYD, J.; SCUSERIA, G. E. Efficient hybrid density functional calculations in solids: assessment of the Heyd-Scuseria-Ernzerhof screened coulomb hybrid functional. **The Journal of Chemical Physics**, v. 121, n. 3, p. 1187–1192, 2004.
- 77 _____. Assessment and validation of a screened coulomb hybrid density functional. **The Journal of Chemical Physics**, v. 120, p. 7274, 2004.
- 78 HEYD, J.; SCUSERIA, G. E.; ERNZERHOF, M. Erratum: “Hybrid functionals based on a screened coulomb potential” [J. Chem. Phys. 118, 8207 (2003)]. **The Journal of Chemical Physics**, v. 124, n. 21, p. 219906, 2006.
- 79 PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical Review Letters**, v. 77, n. 18, p. 3865–3868, 1996.
- 80 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.
- 81 ADAMO, C.; BARONE, V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. **The Journal of Chemical Physics**, v. 110, n. 13, p. 6158–6170, 1999.
- 82 KRUKAU, A. V.; VYDROV, O. A.; IZMAYLOV, A. F.; SCUSERIA, G. E. Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals. **The Journal of Chemical Physics**, v. 125, n. 22, p. 224106, 2006.

-
- 83 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.
- 84 CHEN, M.; DIXON, D. A. Tree growth—hybrid genetic algorithm for predicting the structure of small $(\text{TiO}_2)_n$, $n = 2 - 13$, nanoclusters. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 9, n. 7, p. 3189–3200, 2013.
- 85 GEHRKE, R.; REUTER, K. Assessing the efficiency of first-principles basin-hopping sampling. **Physical Review B**, v. 79, n. 8, p. 085412, 2009.
- 86 CEZAR, H. M.; RONDINA, G. G.; SILVA, J. L. F. D. Parallel tempering monte carlo combined with clustering euclidean metric analysis to study the thermodynamic stability of Lennard-Jones nanoclusters. **The Journal of Chemical Physics**, v. 146, n. 6, p. 064114, 2017.
- 87 ROSALINO, I. **Propriedades estruturais e eletrônicas de clusters de $(\text{TiO}_2)_n$ e $(\text{CeO}_2)_n$, $n = 1-15$, usando a teoria do funcional da densidade**. 2016. 96 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.
- 88 HANWELL, M. D.; CURTIS, D. E.; LONIE, D. C.; VANDERMEERSCH, T.; ZUREK, E.; HUTCHISON, G. R. Avogadro: An advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. **Journal of Cheminformatics**, v. 4, n. 1, p. 17, 2012.
- 89 PRABAHARAN, D. M. D. M.; SADAIYANDI, K.; MAHENDRAN, M.; SAGADEVAN, S. Structural, optical, morphological and dielectric properties of cerium oxide nanoparticles. **Materials Research**, v. 19, n. 2, p. 478–482, 2016.
- 90 HERRAEZ, A. Biomolecules in the computer: Jmol to the rescue. **Biochemistry and Molecular Biology Education**, v. 34, n. 4, p. 255–261, 2006.
- 91 MOMMA, K.; IZUMI, F. Vesta: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. **Journal of Applied Crystallography**, v. 41, n. 3, p. 653–658, 2008.
- 92 TSUNEKAWA, S.; WANG, J.-T.; KAWAZOE, Y.; KASUYA, A. Blueshifts in the ultraviolet absorption spectra of cerium oxide nanocrystallites. **Journal of Applied Physics**, v. 94, n. 5, p. 3654–3656, 2003.
- 93 HIRSHFELD, F. L. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. **Theoretica Chimica Acta**, v. 44, n. 2, p. 129–138, 1977.
- 94 ALLRED, A.; ROCHOW, E. A scale of electronegativity based on electrostatic force. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 5, n. 4, p. 264–268, 1958.
- 95 MULLIKEN, R. S. A new electroaffinity scale together with data on valence states and on valence ionization potentials and electron affinities. **The Journal of Chemical Physics**, v. 2, n. 11, p. 782, 1934.
- 96 SANSONETTI, J. E. Handbook of basic atomic spectroscopic data. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 34, n. 4, p. 1559, 2005.

- 97 RIENSTRA-KIRACOFÉ, J. C.; TSCHUMPER, G. S.; SCHAEFER, H. F.; NANDI, S.; ELLISON, G. B. Atomic and molecular electron affinities: photoelectron experiments and theoretical computations. **Chemical Reviews**, v. 102, n. 1, p. 231–282, 2002.
- 98 DAVIS, V. T.; THOMPSON, J. S. Measurement of the electron affinity of cerium. **Physical Review Letters**, v. 88, n. 7, p. 073003, 2002.
- 99 WALTER, C. W.; GIBSON, N. D.; JANCZAK, C. M.; STARR, K. A.; SNEDDEN, A. P.; III, R. L. F.; ANDERSSON, P. Infrared photodetachment of Ce^- : threshold spectroscopy and resonance structure. **Physical Review A**, v. 76, n. 5, p. 052702, 2007.

APÊNDICE A – PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DE ÁTOMOS LIVRES

O potencial de ionização (*ionization potential* – IP) e a afinidade eletrônica (*electron affinity* – EA) podem ser utilizadas para estimar a eletronegatividade e, conseqüentemente, o caráter das ligações químicas. Dado um sistema neutro e gasoso X_g (átomo ou molécula), a primeira afinidade eletrônica pode ser definida como a energia liberada por X_g para formar um ânion, isto é $X_g + e^- \rightarrow X_g^- + EA$, ao passo que o primeiro potencial de ionização corresponde à mínima energia capaz de remover um elétron, $IP + X_g \rightarrow X_g^+ + e^-$. Por conseguinte, IP e EA podem, respectivamente, ser calculadas com auxílio das equações

$$IP = E_{tot}(X_g^+) - E_{tot}(X_g) \quad \text{e} \quad EA = E_{tot}(X_g) - E_{tot}(X_g^-) . \quad (\text{A.1})$$

O conceito de eletronegatividade, χ , definida como a capacidade de um átomo atrair elétrons em uma ligação química, foi originalmente proposto por Linus Pauling. Com base-se nas energias de ligação química de moléculas diatômicas homonucleares e heteronucleares, Pauling construiu uma escala relativa de eletronegatividade. Posteriormente, outros procedimentos (escalas) foram propostos, como a de Allred-Rochow, baseada no conceito de força eletrostática núcleo-elétron,⁹⁴ e a de Robert Mulliken. A proposta de Robert Mulliken,⁹⁵ na qual a eletronegatividade é definida pela média aritmética do potencial de ionização e da afinidade eletrônica, $\chi = \frac{IP+EA}{2}$, é uma das mais reconhecidas. Isto posto, utilizando a definição da eletronegatividade de Mulliken e as equações (A.1) chega-se a seguinte expressão

$$\chi = \frac{E_{tot}(X_g^+) - E_{tot}(X_g^-)}{2} . \quad (\text{A.2})$$

Dessa forma, conhecendo-se a energia total dos sistemas catiônico, aniônico e neutro, é possível obter os valores de IP , EA , e χ de um átomo livre.

A.0.1 Propriedades χ , IP e EA dos átomos livres O, F, Na, Pd e Pt

Utilizando os funcionais PBE e HSE06, as propriedades mencionadas foram calculadas para os átomos O, F, Na, Pd, Ce e Pt. Conforme Tabela 2, a disponibilidade na literatura de dados experimentais para o potencial de ionização e a afinidade eletrônica viabilizaram a comparação teórico-experimental. O erro relativo percentual para o potencial de ionização, ΔIP_{DFT} , foi obtido pela relação, $\Delta IP_{\text{DFT}} = 100(IP_{\text{DFT}} - IP_{\text{Exp.}})/IP_{\text{Exp.}}$, onde $IP_{\text{Exp.}}$ é o valor experimental e IP_{DFT} é o valor teórico obtido com os funcionais PBE e HSE06. De modo análogo foram obtidos o erro relativo para a afinidade eletrônica, ΔEA_{DFT} , e para eletronegatividade $\Delta \chi_{\text{DFT}}$.

De acordo com a Tabela 2, para ambos os funcionais, a ordem de energia de ionização ($F > O > Pt > Pd > Ce > Na$) é coerente com o resultado experimental.

Tabela 2 – Propriedades eletrônicas obtidas, utilizando a função base *tight_tier3*, para os átomos de oxigênio, flúor, sódio, paládio, cério e platina: eletronegatividade de Mulliken, χ , potencial de ionização, IP e afinidade eletrônica, EA . Os valores teóricos foram obtidos mediante cálculos com os funcionais PBE e HSE06. Valores experimentais de χ correspondem a média aritmética dos valores experimentais de EA e IP . Os valores de ΔIP_{DFT} , ΔEA_{DFT} e $\Delta \chi_{\text{DFT}}$ são, respectivamente, o erro percentual relativo de IP , EA e χ obtido com os funcionais PBE e HSE06

Propriedades		O	F	Na	Pd	Ce	Pt
IP (eV)	PBE	14,05	17,65	5,37	8,85	5,51	9,39
	HSE06	13,87	17,46	5,30	8,46	5,22	8,53
	Exp. ⁹⁶	13,62	17,42	5,14	8,34	5,54	8,96
	ΔIP_{PBE}	3,23	1,32	4,47	6,24	-0,54	4,80
	ΔIP_{HSE06}	1,84	0,23	3,11	1,56	-5,78	-4,80
EA (eV)	PBE	1,66	3,64	0,53	0,76	0,12	2,12
	HSE06	1,33	3,24	0,50	0,50	-0,18	1,67
	Exp. ⁹⁷	1,46	3,40	0,55	0,56	0,70	2,12
	ΔEA_{PBE}	13,70	7,06	-3,64	35,71	-82,85	0,00
	ΔEA_{HSE06}	-8,90	-4,71	-9,09	-10,71	-125,71	-21,23
χ (eV)	PBE	7,86	10,64	2,95	4,80	2,82	5,76
	HSE06	7,60	10,35	2,90	4,48	2,52	5,10
	Exp. ^{96,97}	7,54	10,41	2,85	4,44	3,12	5,54
	$\Delta \chi_{\text{PBE}}$	4,24	2,21	3,51	8,11	-9,61	3,97
	$\Delta \chi_{\text{HSE06}}$	0,80	-0,58	1,75	0,90	-19,23	-7,94

Contudo, quanto a afinidade eletrônica, os cálculos com PBE e HSE06 apresentam a ordem de energia ($F > Pt > O > Pd \geq Na > Ce$) enquanto que a ordem de energia experimental, obtida por espectroscopia fotoeletrônica,⁹⁷ é ($F > Pt > O > Ce > Pd > Na$). A diferença entre os resultados teórico e experimental está na posição ocupada pelo cério. Obviamente o resultado teórico depende exclusivamente da eficiência dos funcionais PBE e HSE06, ao passo que o resultado experimental depende da eficiência da técnica utilizada. Nesse ponto ambos procedimentos, tanto o teórico quanto o experimental, podem ser sobriamente questionados.

De fato, um fator que chama a atenção é o erro teórico-experimental associado à afinidade eletrônica do cério. O melhor resultado teórico de 0,12 eV, obtido com o funcional PBE, difere cerca de 0,58 eV do valor experimental. Essa diferença é cerca de 0,83 eV para o valor obtido por Davis e Thompson através de uma técnica espectroscópica conhecida como LPES (*Laser photodetachment electron spectroscopy*), estimado em $0,955 \pm 0,026$ eV.⁹⁸ Outra técnica experimental conhecida como LPTS (*Laser Photodetachment Threshold Spectroscopy*) apresentou o valor 0,65 eV,⁹⁹ o que reduziria o valor absoluto do erro teórico-experimental em apenas 1,31% para o funcional PBE e aumentaria apenas 1,98% para o

funcional HSE06. Dessa forma, apesar da afinidade eletrônica e energia de ionização do cério variar com a técnica experimental utilizada, a influência sobre o erro teórico-experimental não é tão determinante quanto a escolha do funcional de troca-correlação.

O funcional HSE06 apresenta melhor performance que o funcional PBE ($\Delta IP_{\text{HSE06}} < \Delta IP_{\text{PBE}}$ e $\Delta EA_{\text{HSE06}} < \Delta EA_{\text{PBE}}$) para descrever as propriedades dos átomos de O, F e Pd. A afinidade eletrônica do sódio é subestimada mais pelo funcional HSE06 que pelo funcional PBE, contudo o inverso ocorre com o potencial de ionização. Os funcionais PBE e HSE06 subestimam e superestimam, respectivamente, a afinidade eletrônica e o potencial de ionização do sódio, embora apresentem valores próximos aos determinados experimentalmente para estas propriedades.

Conforme equação (A.2), analisar a eletronegatividade de Mulliken se resume a uma análise conjunta do potencial de ionização e da afinidade eletrônica. Dentre o conjunto analisado, o conhecimento difundido sobre as propriedades do flúor é evidenciada, isto é, possui o maior potencial de ionização, a maior afinidade eletrônica e, consequentemente, a maior eletronegatividade. Assim como o oxigênio, o flúor é um poderoso acceptor de elétron e, portanto, se comporta como agente oxidante. Não obstante, os átomos de cério e sódio se comportam como doadores de elétrons, ao passo que a platina, com valores intermediários de afinidade eletrônica e energia de ionização, pode se comportar como acceptor ou doador de elétrons. Arrancar o elétron de valência da platina é mais favorável que arrancar o elétron emparelhado do orbital $2p$ do oxigênio, no entanto a platina é melhor acceptor de elétrons que o oxigênio. Apesar de estarem no mesmo grupo da tabela periódica, o paládio não possui a mesma afinidade por elétrons que a platina, portanto, tende a ser oxidado.

Com base nos valores da Tabela 2 pode-se inferir que ligações F–Ce, F–Na, O–Ce, O–Na possuem maior caráter iônico e, consequentemente, uma maior densidade eletrônica próxima aos átomos de flúor e oxigênio. O caráter iônico diminui nas ligações F–Pd, F–Pt, O–Pd e O–Pt até as ligações F–O e Na–Ce, onde existe maior uniformidade da densidade eletrônica. A eletronegatividade aumenta até o limite onde as ligações são melhor descritas como iônicas, neste limite estão os clusters de óxido de cério, cujas interações são predominantemente de natureza eletrostática. Dessa forma, espera-se que a adsorção de flúor sobre clusters, ou superfícies, de óxido de cério resulte em uma maior atração do flúor pelos átomos de cério, isto porque ligações F–Ce, possuem maior caráter iônico que ligações F–O. De modo análogo, espera-se que a adsorção do Na leve a formação de ligações Na–O em detrimento das ligações Na–Ce. Devido a maior diferença de eletronegatividade entre Pd e O, espera-se que o Pd, assim como a platina, possua maior atração eletrostática pelo oxigênio.

APÊNDICE B – BORN-OPPENHEIMER

B.1 Energia total do sistema

Conforme definição de $\hat{V}_{nn}$ na equação (2.4), a equação (2.7) pode ser facilmente reescrita como segue

$$\hat{H}_e \Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) + \sum_{i=1}^M \sum_{j>i}^M \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) = E_k(\{\mathbf{R}\}) \Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) , \quad (\text{B.1})$$

Substituindo a equação (2.5) na equação (B.1) e utilizando a equação de Schrödinger eletrônica, equação (2.6), verifica-se que

$$\left[\varepsilon_k(\mathbf{R}) + \sum_{i=1}^M \sum_{j>i}^M \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \right] \psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}'\}) \chi(\mathbf{R}) = E_k(\{\mathbf{R}\}) \psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}'\}) \chi(\mathbf{R}) , \quad (\text{B.2})$$

ou mesmo

$$\left[\varepsilon_k(\mathbf{R}) + \sum_{i=1}^M \sum_{j>i}^M \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \right] \Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) = E_k(\{\mathbf{R}\}) \Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) , \quad (\text{B.3})$$

A partir da equação (B.3) obtêm-se a equação (2.8) de forma imediata dividindo ambos os lados da equação pela função de onda total do sistema, isto é, pelo produto das funções de ondas eletrônicas e nucleares . Logo a energia total do sistema corresponde a energia eletrônica para as coordenadas nucleares fixas com acréscimo da constante de repulsão dos núcleos.

B.2 Separação Born-Oppenheimer

É possível expandir a função de onda total do sistema, $\Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\})$, da seguinte forma:

$$\Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) = \sum_k \chi_k(\{\mathbf{R}\}) \psi_k(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}'\}) . \quad (\text{B.4})$$

Dessa forma, utilizando o hamiltoniano total do problema de muitos corpos dado pela equação (2.2), podemos escrever

$$\left[\hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ee} \right] \sum_k \chi_k(\{\mathbf{R}\}) \psi_k(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}'\}) = E_{tot} \sum_k \chi_k(\{\mathbf{R}\}) \psi_k(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}'\}) . \quad (\text{B.5})$$

Utilizando as definições dos operadores de energia cinética e potencial apresentadas anteriormente, a equação anterior pode ser reescrita como segue

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \frac{\nabla_{\mathbf{R}_i}^2}{M_i} + \hat{H}_e + \sum_{i=1}^M \sum_{j>i}^M \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \right] \sum_k \chi_k(\{\mathbf{R}\}) \psi_k(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}'\}) = E_{tot} \sum_k \chi_k(\{\mathbf{R}\}) \psi_k(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}'\}) . \quad (\text{B.6})$$

De acordo com a equação (2.8), têm-se que

$$\sum_{i=1}^M \sum_{j>i}^M \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} = E_k(\{\mathbf{R}\}) - \varepsilon_k(\{\mathbf{R}\}) , \quad (\text{B.7})$$

Sabendo -se que $H_e \psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}'\}) - \varepsilon(\mathbf{R}) \psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}'\}) = 0$, substituindo (B.7) na equação (B.6) e ajustando, obtêm-se

$$\left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \frac{\nabla_{\mathbf{R}_i}^2}{M_i} + E_k(\{\mathbf{R}\}) - E_{tot} \right) \sum_k \chi_k(\{\mathbf{R}\}) \psi_k(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}'\}) = 0 . \quad (\text{B.8})$$

Que pode ser reescrita como segue

$$\sum_k \left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \frac{\nabla_{\mathbf{R}_i}^2}{M_i} \chi_k(\{\mathbf{R}\}) \psi_k(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}'\}) \right) + \sum_k \left(E_k(\{\mathbf{R}\}) - E_{tot} \right) \chi_k(\{\mathbf{R}\}) \psi_k(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}'\}) = 0 . \quad (\text{B.9})$$

Sendo as coordenadas $\mathbf{R}_i = (\mathbf{X}_i, \mathbf{Y}_i, \mathbf{Z}_i)$, temos que

$$\nabla_{\mathbf{R}_i}^2 = \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{X}_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{Y}_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{Z}_i^2} , \quad (\text{B.10})$$

As derivadas parciais em relação a $\mathbf{X}_i$, $\mathbf{Y}_i$ e $\mathbf{Z}_i$ ficam

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{X}_i^2} \psi_k(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}'\}) \chi_k(\{\mathbf{R}\}) &= \psi_k(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}'\}) \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{X}_i^2} \chi_k(\{\mathbf{R}\}) + \\ 2 \frac{\partial}{\partial \mathbf{X}_i} \psi_k(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}'\}) \frac{\partial}{\partial \mathbf{X}_i} \chi_k(\{\mathbf{R}\}) &+ \chi_k(\{\mathbf{R}\}) \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{X}_i^2} \psi_k(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}'\}) , \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{Y}_i^2} \psi_k(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}'\}) \chi_k(\{\mathbf{R}\}) &= \psi_k(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}'\}) \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{Y}_i^2} \chi_k(\{\mathbf{R}\}) + \\ 2 \frac{\partial}{\partial \mathbf{Y}_i} \psi_k(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}'\}) \frac{\partial}{\partial \mathbf{Y}_i} \chi_k(\{\mathbf{R}\}) &+ \chi_k(\{\mathbf{R}\}) \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{Y}_i^2} \psi_k(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}'\}) , \end{aligned} \quad (\text{B.12})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{Z}_i^2} \psi_k(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}'\}) \chi_k(\{\mathbf{R}\}) &= \psi_k(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}'\}) \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{Z}_i^2} \chi_k(\{\mathbf{R}\}) + \\ 2 \frac{\partial}{\partial \mathbf{Z}_i} \psi_k(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}'\}) \frac{\partial}{\partial \mathbf{Z}_i} \chi_k(\{\mathbf{R}\}) &+ \chi_k(\{\mathbf{R}\}) \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{Z}_i^2} \psi_k(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}'\}) . \end{aligned} \quad (\text{B.13})$$

Das equações (B.11), (B.12) e (B.13) temos que

$$\begin{aligned} \nabla_{\mathbf{R}_i}^2 \psi_k(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}'\}) \chi_k(\{\mathbf{R}\}) &= \psi_k(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}'\}) \nabla_{\mathbf{R}_i}^2 \chi_k(\{\mathbf{R}\}) + \\ 2 \left[\nabla_{\mathbf{R}_i} \psi_k(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}'\}) \nabla_{\mathbf{R}_i} \chi_k(\{\mathbf{R}\}) \right] &+ \chi_k(\{\mathbf{R}\}) \nabla_{\mathbf{R}_i}^2 \psi_k(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}'\}) . \end{aligned} \quad (\text{B.14})$$

Substituindo a equação (B.14) na equação (B.9) e multiplicando por $\psi_j^*(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}'\})$, temos

$$\begin{aligned} & - \sum_k \sum_{i=1}^M \frac{1}{2M_i} \left[\psi_k(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}'\}) \psi_j^*(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}'\}) \nabla_{\mathbf{R}_i}^2 \chi_k(\{\mathbf{R}\}) + \right. \\ & 2 \psi_j^*(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}'\}) \left(\nabla_{\mathbf{R}_i} \psi_k(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}'\}) \nabla_{\mathbf{R}_i} \chi_k(\{\mathbf{R}\}) \right) + \chi_k(\{\mathbf{R}\}) \psi_j^*(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}'\}) \nabla_{\mathbf{R}_i}^2 \psi_k(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}'\}) \left. \right] + \\ & \sum_k \left(E_k(\{\mathbf{R}\}) - E_{tot} \right) \chi_k(\{\mathbf{R}\}) \psi_k(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}'\}) \psi_j^*(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}'\}) = 0 . \end{aligned} \quad (\text{B.15})$$

Integrando a equação (B.15) em todas as coordenadas eletrônicas, cujo elemento de volume é $d\mathbf{r}$, temos

$$\begin{aligned} & -\sum_{i=1}^M \frac{1}{2M_i} \nabla_{\mathbf{R}_i}^2 \chi_j(\{\mathbf{R}\}) + (E_j(\{\mathbf{R}\}) - E_{tot}) \chi_j(\{\mathbf{R}\}) = \\ & \sum_k \sum_{i=1}^M \frac{1}{2M_i} \left\{ \int 2\psi_j^*(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}'\}) \nabla_{\mathbf{R}_i} \psi_k(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}'\}) d\mathbf{r} \nabla_{\mathbf{R}_i} + \right. \\ & \quad \left. \int \psi_j^*(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}'\}) \nabla_{\mathbf{R}_i}^2 \psi_k(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}'\}) d\mathbf{r} \right\} \chi_k(\{\mathbf{R}\}) . \end{aligned} \quad (\text{B.16})$$

Definindo

$$\begin{aligned} C_{jk}(\mathbf{R}, \nabla) = \sum_{i=1}^M \frac{1}{2M_i} \int 2\psi_j^*(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}'\}) \nabla_{\mathbf{R}_i} \psi_k(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}'\}) d\mathbf{r} \nabla_{\mathbf{R}_i} + \\ \int \psi_j^*(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}'\}) \nabla_{\mathbf{R}_i}^2 \psi_k(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}'\}) d\mathbf{r} . \end{aligned} \quad (\text{B.17})$$

Assim a equação (B.16) pode ser expressa como segue

$$\left(-\sum_{i=1}^M \frac{1}{2M_i} \nabla_{\mathbf{R}_i}^2 \chi_j(\{\mathbf{R}\}) + E_j(\{\mathbf{R}\}) \right) \chi_j(\{\mathbf{R}\}) = E_{tot} \chi_j(\{\mathbf{R}\}) + \sum_k C_{jk}(\mathbf{R}, \nabla) \chi_k(\{\mathbf{R}\}) . \quad (\text{B.18})$$

Se todos os termos de acoplamento C_{jk} da equação (B.18) forem desprezíveis obtêm-se, dentro da aproximação Born-Oppenheimer, a equação de Schrödinger independente do tempo para o movimento nuclear, ou seja

$$\hat{H}_n \chi_j(\{\mathbf{R}\}) = E_{tot} \chi_j(\{\mathbf{R}\}) . \quad (\text{B.19})$$

Dessa forma, o Hamiltoniano nuclear, H_n , é dado por

$$\hat{H}_n = -\frac{1}{2} \sum_{i=0}^M \frac{\nabla_{\mathbf{R}_i}^2}{M_i} + E_k(\{\mathbf{R}\}) , \quad (\text{B.20})$$

ou mesmo

$$\hat{H}_n = -\frac{1}{2} \sum_{i=0}^M \frac{\nabla_{\mathbf{R}_i}^2}{M_i} + \varepsilon_k(\{\mathbf{R}\}) + \sum_{i=1}^M \sum_{j>i}^M \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} , \quad (\text{B.21})$$

onde $E_k(\{\mathbf{R}\})$, dado pela equação (2.8), é o potencial efetivo sentido pelos núcleos. Ou seja, o núcleo é descrito pela função de onda nuclear χ , mas sente um potencial eletrônico $\varepsilon(\{\mathbf{R}\})$.

APÊNDICE C – TEOREMAS DE HOHENBERG-KOHN

C.1 Primeiro teorema

Imagine dois sistemas distintos, descritos por

$$\hat{H}\Psi_0 = E_0\Psi_0 \quad \hat{H} = V_{ext}(\rho) + T(\rho) + V_{ee}(\rho) , \quad (C.1)$$

$$\hat{H}'\Psi'_0 = E'_0\Psi'_0 \quad \hat{H}' = V'_{ext}(\rho) + T(\rho) + V_{ee}(\rho) . \quad (C.2)$$

Obtêm-se subtraindo as equações (C.1) e (C.2)

$$\hat{H} - \hat{H}' = V_{ext}(\rho) - V'_{ext}(\rho) \quad \rightarrow \quad \hat{H} = \hat{H}' + V_{ext} - V'_{ext} , \quad (C.3)$$

A energia do estado fundamental do sistema I é dado por

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle , \quad (C.4)$$

do teorema variacional, essa energia deve ser menor que $\langle \Psi'_0 | \hat{H} | \Psi'_0 \rangle$, uma vez que a função de onda Ψ'_0 não é a função exata do sistema I

$$E_0 < \langle \Psi'_0 | \hat{H}' | \Psi'_0 \rangle + \langle \Psi'_0 | V_{ext} - V'_{ext} | \Psi'_0 \rangle . \quad (C.5)$$

Sabendo que o primeiro termo a direita da desigualdade é a energia do estado fundamental do sistema II, $E'_0 = \langle \Psi'_0 | \hat{H}' | \Psi'_0 \rangle$, podemos reescrever a equação (C.5) como segue

$$E_0 < E'_0 + \langle \Psi'_0 | V_{ext} | \Psi'_0 \rangle - \langle \Psi'_0 | V'_{ext} | \Psi'_0 \rangle . \quad (C.6)$$

Sendo os potenciais externos dados por

$$V_{ext} = \sum_i^N v(\mathbf{r}_i) , \quad (C.7)$$

$$V'_{ext} = \sum_i^N v'(\mathbf{r}_i) , \quad (C.8)$$

O segundo termo a esquerda da equação (C.6) pode ser escrito como segue:

$$\langle \Psi'_0 | V_{ext} | \Psi'_0 \rangle = \left\langle \Psi'_0 \left| \sum_i^N v(\mathbf{r}_i) \right| \Psi'_0 \right\rangle , \quad (C.9)$$

$$\langle \Psi'_0 | V_{ext} | \Psi'_0 \rangle = \int \int \cdots \int \left(\sum_i^N |\Psi'_0(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \cdots, \mathbf{x}_N)|^2 v(\mathbf{r}_i) \right) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_N , \quad (C.10)$$

$$\langle \Psi'_0 | V_{ext} | \Psi'_0 \rangle = \int \int \cdots \int \left(\sum_i^N |\Psi'_0(\mathbf{r}\sigma_1, \mathbf{x}_2, \cdots, \mathbf{x}_N)|^2 v(\mathbf{r}_i) \right) d\sigma_1 d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_N . \quad (\text{C.11})$$

Uma vez que $\rho'_0(\mathbf{r})$ pode ser definida como

$$\rho'_0(\mathbf{r}) = N \int \int \cdots \int (|\Psi'_0(\mathbf{r}\sigma_1, \mathbf{x}_2, \cdots, \mathbf{x}_N)|^2) d\sigma_1 d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_N , \quad (\text{C.12})$$

a equação (C.11) pode ser reescrita como segue

$$\langle \Psi'_0 | V_{ext} | \Psi'_0 \rangle = \sum_i^N \int \int \cdots \int \left(\frac{\rho'_0(\mathbf{r}_i)}{N} v(\mathbf{r}_i) \right) d\mathbf{r}_i , \quad (\text{C.13})$$

$$\langle \Psi'_0 | V_{ext} | \Psi'_0 \rangle = N \int \left(\frac{\rho'_0(\mathbf{r})}{N} v(\mathbf{r}) \right) d\mathbf{r} = \int \rho'_0(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} . \quad (\text{C.14})$$

O mesmo procedimento leva a

$$\langle \Psi'_0 | V'_{ext} | \Psi'_0 \rangle = \int \rho'_0(\mathbf{r}) v'(\mathbf{r}) d\mathbf{r} , \quad (\text{C.15})$$

substituindo as equações (C.14) e (C.15) na equação (C.6), obtêm-se

$$E_0 < E'_0 + \int \rho'_0(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \int \rho'_0(\mathbf{r}) v'(\mathbf{r}) d\mathbf{r} . \quad (\text{C.16})$$

Já a energia para o estado fundamental do sistema II é dada por

$$E'_0 = \langle \Psi'_0 | \hat{H}' | \Psi'_0 \rangle , \quad (\text{C.17})$$

onde uma função de onda diferente de Ψ'_0 leva a uma energia mais alta, isto é

$$E'_0 < \langle \Psi_0 | \hat{H}' | \Psi_0 \rangle . \quad (\text{C.18})$$

Da equação (C.3) podemos escrever

$$E'_0 < E_0 + \langle \Psi_0 | V'_{ext} | \Psi_0 \rangle - \langle \Psi_0 | V_{ext} | \Psi_0 \rangle . \quad (\text{C.19})$$

A equação (C.19) se assemelha a equação (C.5), um procedimento análogo leva a seguinte expressão

$$E'_0 < E_0 + \int \rho_0(\mathbf{r}) v'(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \int \rho_0(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{C.20})$$

Agora, se assumirmos que potenciais distintos podem assumir a mesma densidade do estado fundamental, temos que $\rho_0(\mathbf{r}) = \rho'_0(\mathbf{r})$ e a equação (C.20) fica

$$E'_0 < E_0 + \int \rho'_0(\mathbf{r}) v'(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \int \rho'_0(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} . \quad (\text{C.21})$$

Adicionando membro a membro as equações (C.16) e (C.21) obtemos

$$E'_0 + E_0 < E_0 + E'_0 , \quad (\text{C.22})$$

que é obviamente um absurdo.

C.2 Segundo teorema

- **Minimização da energia**

A energia é um funcional da densidade eletrônica e pode ser expressa por

$$E[\rho(\mathbf{r})] = V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] + T[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] , \quad (\text{C.23})$$

onde $F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]$ é um funcional universal. A energia pode ser minimizada

$$\delta E[\rho(\mathbf{r})] = 0 \quad (\text{C.24})$$

sujeita a restrição

$$N \equiv \int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} . \quad (\text{C.25})$$

Sendo μ o multiplicador de Lagrange relacionado a normalização da restrição em (C.25), podemos reescrever a equação (C.24) como segue

$$\delta \left[E[\rho(\mathbf{r})] - \mu \left(\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} - N \right) \right] = 0 . \quad (\text{C.26})$$

Substituindo (C.23) em (C.27), obtêm-se:

$$\delta F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] + \int \delta \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} - \mu \int \delta \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = 0 , \quad (\text{C.27})$$

sendo

$$\delta F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] = \int \frac{\delta F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \delta \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} . \quad (\text{C.28})$$

Substituindo (C.28) em (C.27) obtêm-se:

$$\int \left[\frac{\delta F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) - \mu \right] \delta \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = 0 . \quad (\text{C.29})$$

Para $\delta \rho(\mathbf{r}) \neq 0$, temos que

$$\mu = \frac{\delta F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) = \frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} . \quad (\text{C.30})$$

- **Mínimo global da energia**

Para um dado potencial externo, o mínimo global da energia é obtido através da densidade exata do estado fundamental, $\rho_0(\mathbf{r})$. O mínimo global da energia pode ser definido, em termos de $\rho_0(\mathbf{r})$, como segue:

$$E_0 \equiv E[\rho_0(\mathbf{r})] = \langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle \quad (\text{C.31})$$

uma densidade diferente, $\rho(\mathbf{r})$, dará uma energia mais alta

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle . \quad (\text{C.32})$$

De fato, a densidade $\rho(\mathbf{r})$ resultará em uma função ψ não exata para o estado fundamental. Ou seja

$$E[\rho(\mathbf{r})] \geq E[\rho_0(\mathbf{r})] \equiv E_0 . \quad (\text{C.33})$$

APÊNDICE D – EQUAÇÃO DE KOHN-SHAM

A expressão da energia no formalismo de Kohn-Sham é dada por:

$$E_{tot}[\rho(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^N \left\langle \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) \left| -\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}}^2 \right| \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) \right\rangle + \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \\ + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \int f_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} , \quad (D.1)$$

onde o último termo corresponde ao potencial de troca-correlação $E_{xc}[\rho]$. Utilizando a expressão da densidade

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

podemos reescrever a equação (C.1) como segue:

$$E_{tot}[\phi_i^{KS}] = \sum_{i=1}^N \left\langle \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) \left| -\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}}^2 \right| \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) \right\rangle + \int v(\mathbf{r}) \sum_{i=1}^N \left| \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) \right|^2 d\mathbf{r} + \\ + \frac{1}{2} \int \int \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{\left| \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) \phi_j^{KS}(\mathbf{r}') \right|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \int f_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} . \quad (D.3)$$

Utilizando como vínculo a condição de ortogonalidade

$$\int \phi_i^{KS}(\mathbf{r})^* \phi_j^{KS}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{ij} , \quad (D.4)$$

a minimização do funcional da energia é dado por

$$\delta \left[E_{tot}[\phi_i^{KS}] - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \epsilon_{ij} \left(\int \phi_i^{KS*}(\mathbf{r}) \phi_j^{KS}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right) \right] = 0 . \quad (D.5)$$

Desenvolvendo a equação (D.5) obtêm-se a seguinte expressão:

$$\int d\mathbf{r} \left\{ \sum_{i=1}^N \delta \phi_i^{KS}(\mathbf{r})^* \left[-\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}}^2 \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) + \sum_{j=1}^N \int d\mathbf{r}' \frac{\phi_j^{KS}(\mathbf{r}')^* \phi_j^{KS}(\mathbf{r}')^*}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) + \right. \right. \\ \left. \left. + v(\mathbf{r}) \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) - \sum_{j=1}^N \epsilon_{ij} \phi_j^{KS}(\mathbf{r}) \right] + \sum_{i=1}^N \delta \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) \left[-\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}}^2 \phi_i^{KS}(\mathbf{r})^* + \right. \right. \\ \left. \left. + \sum_{j=1}^N \int d\mathbf{r}' \frac{\phi_j^{KS}(\mathbf{r}')^* \phi_j^{KS}(\mathbf{r}')^*}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \phi_i^{KS}(\mathbf{r})^* + v(\mathbf{r}) \phi_i^{KS}(\mathbf{r})^* + v_{xc}(\mathbf{r}) \phi_i^{KS}(\mathbf{r})^* - \sum_{j=1}^N \epsilon_{ij}^* \phi_j^{KS}(\mathbf{r})^* \right] \right\} = 0 . \quad (D.6)$$

Os termos em colchetes da equação (D.6) devem ser nulos. Assim, utilizando a definição da densidade, temos duas possibilidades

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_{\mathbf{r}}^2 + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) \right] \phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N \epsilon_{ij} \phi_j^{\text{KS}}(\mathbf{r}) , \quad (\text{D.7})$$

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_{\mathbf{r}}^2 + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) \right] \phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r})^* = \sum_{j=1}^N \epsilon_{ij} \phi_j^{\text{KS}}(\mathbf{r})^* . \quad (\text{D.8})$$

Fazendo transformação unitária das equações (D.9) e (D.10), obtêm-se, respectivamente as equações de Kohn-Sham real e complexa.

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_{\mathbf{r}}^2 + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) \right] \phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}) , \quad (\text{D.9})$$

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_{\mathbf{r}}^2 + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) \right] \phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r})^* = \epsilon_i \phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r})^* . \quad (\text{D.10})$$

Por conseguinte, a equação de Kohn-Sham pode ser escrita como segue:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_{\mathbf{r}}^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}) , \quad (\text{D.11})$$

onde

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}), \quad v_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} . \quad (\text{D.12})$$

APÊNDICE E – SISTEMAS NEUTROS E CARREGADOS

E.1 Propriedades estruturais das 243 configurações obtidas com o funcional PBE

Figura 26 – Número de coordenação do átomo de oxigênio, NC^O , Número de coordenação do átomo de cério, NC^{Ce} , distância média de ligação do átomo de oxigênio, d_{av}^O , distância média de ligação do átomo de cério, d_{av}^{Ce} , distância média de ligação, d_{av} , número total de ligações NL , ordem química das ligações, σ , e raio médio dos clusters, R_m para o conjunto completo de configurações $(CeO_2)_6$ otimizadas com o funcional PBE. As configurações estão da esquerda para a direita em ordem decrescente de energia total relativa obtida com o funcional PBE.

Conforme Figura 26, a medida que a energia relativa decresce observa-se uma diminuição do raio médio, o que indica a tendência de clusters mais estáveis serem mais compactos. Contudo, ao contrário da energia, o número de coordenação, a distância de ligação e o raio médio varia bruscamente entre estruturas sucessivas, o que prova a existência de estruturas distintas e degeneradas. Devido a compactação dos clusters espera-se um aumento do número de interações, por conseguinte além de interações Ce–O é possível interações do tipo O–O e Ce–Ce.

Na ordem decrescente da energia relativa observa-se o aumento do número de coordenação, o que é obviamente uma consequência da compactação dos clusters. Em outras palavras, devido a diminuição do raio médio dos clusters observa-se valores maiores

para o número de coordenação dos átomos de cerio e oxigênio e, conseqüentemente, um maior número de coordenação médio.

Conforme Figura 26, os clusters de maior energia possuem, em sua maioria, menor número de pares, raios maiores e menores valores de σ , isto é valores próximos a $\sigma = -1,00$, ao passo que os clusters de menor energia, por serem mais compactos, possuem menor raio e maior número de interações, incluindo pares O—O além das interações eletrostáticas Ce—O, isto é $\sigma \rightarrow 0$. Devido ao raio de corte de 3 Å os pares Ce—Ce não são contadas, ou seja, no cálculo de σ são contadas somente os pares Ce—O e, quando existentes, os pares O—O. Isto porque o raio de corte é menor que a distância entre quaisquer dois átomos de cério. Dessa forma, o aumento da ordem química de ligação se relaciona ao aumento do número de pares O—O em estruturas mais compactas.

E.2 DOS do cluster neutro relacionado ao pGMC catiônico

Os átomos de cério e oxigênio foram numerados para facilitar a identificação das densidades de estado. As densidades mostram que todos os átomos de cério estão no estado de oxidação Ce^{4+} . Além disso, a banda de valência é composta principalmente pelos estados $\text{Ce } d$ e $\text{Ce } f$ do átomo de cério e pelos estados $\text{O } p$ do oxigênio. Observa-se que a densidade de estados consegue passar informações sobre os ambientes químicos dos átomos. Isto é, observa-se que as densidades dos átomos Ce 1 e Ce 6 são iguais, pois estão no mesmo ambiente químico. Os átomos de Ce 2 e Ce 5, bem como os pares Ce 3 e Ce 4, também estão em ambientes parecidos, e por isso as densidades de estados desses pares são parecidas. Considerando-se o ambiente, os átomos de oxigênio também podem ser divididos em grupos de átomos equivalentes.

Figura 27 – Densidade de estados para o cluster neutro a partir do qual o pGMC catiônico é derivado.

E.3 DOS do pGMC catiônico

Dentre os 22 clusters catiônicos de configuração $(\text{CeO}_2)_6^+$, este é o cluster de menor energia total relativa. Assim, como o cluster neutro de origem, as densidades de estado mostram que todos os átomos de cério estão no estado de oxidação Ce^{4+} . A banda de valência também possui a maior participação dos estados $\text{Ce } d$ e $\text{Ce } f$ do átomo de cério e dos estados $\text{O } p$ do oxigênio. Através da Figura 28, o elétron é removido de uma ligação $\text{Ce}-\text{O}-\text{Ce}$, onde os átomos envolvidos são Ce 3, O 7 e Ce 4. Contudo, é fácil observar que o orbital de onde o elétron foi removido possui maior contribuição dos estados $\text{O } p$ do que dos estados $\text{Ce } f$. Dessa forma, esses resultados indicam que o pGMC catiônico possui um radical $\text{Ce}-\text{O}-\text{Ce}$ centrado no átomo de oxigênio.

Figura 28 – Densidade de estados por átomo para o pGMC catiônico.

E.4 DOS do cluster aniônico relacionado ao pGMC catiônico

Ao passo que remoção de um elétron envolve, praticamente, a perda de um elétron de um átomo de oxigênio, os resultados mostram que o elétron adicionado se localiza sobre um átomo de cério, mudando o seu estado de oxidação de Ce^{4+} para Ce^{3+} . Conforme a Figura 29, o elétron se localiza sobre o átomo de Ce 1, onde verifica-se um estado localizado sobre o nível de energia do HOMO. O átomo de cério no estado de oxidação Ce^{3+} foi representado pela cor verde para diferenciá-lo dos átomos no estado de oxidação Ce^{4+} , de cor amarela.

Figura 29 – Densidade de estados por átomo para o cluster aniônico.

E.5 DOS do pGMC neutro

A Figura 30 apresenta as densidades de estado por átomo para o cluster neutro de menor energia total relativa. Assim, como todos os clusters neutros, observa-se que todos os átomos de cério estão no estado de oxidação Ce^{4+} . A banda de valência é composta principalmente pelos estados $\text{Ce } d$ e $\text{Ce } f$ do átomo de cério e pelos estados $\text{O } p$ do oxigênio. Nesse cluster simétrico é fácil identificar átomos em ambientes equivalentes através da densidade de estados, isto é, átomos equivalentes possuem uma participação idêntica dos estados atômicos.

Figura 30 – Densidade de estados para o pGMC neutro.

E.6 DOS do cluster catiônico derivado do pGMC neutro.

Conforme Figura 31, a remoção de um elétron do pGMC neutro resulta na perda de um elétron de uma ligação Ce–O terminal, onde estão envolvidos os átomos de Ce 6 e O 12. Novamente, a numeração dos átomos apenas o objetivo de facilitar a identificação das densidades de estado. O elétron é removido de um orbital que possui uma contribuição dos estados O *p* maior que a dos estados Ce *f*. Dessa forma, a remoção de um elétron deixa o átomo de oxigênio com um elétron desemparelhado.

Figura 31 – Densidade de estados do cluster catiônico derivado do pGMC neutro.

E.7 DOS do pGMC aniônico

No pGMC aniônico, conforme Figura 32, o elétron adicionado se localiza sobre o átomo de cério Ce 4 (indicado em verde), mudando o seu estado de oxidação de Ce^{4+} para Ce^{3+} . Essa mudança do estado de oxidação pode ser observada pelo surgimento de uma banda localizada referente ao estado Ce f próximo ao nível de energia do HOMO.

Figura 32 – Densidade de estados por átomo para o pGMC aniônico.

APÊNDICE F – SISTEMAS DE ADSORÇÃO

Figura 33 – Densidade de estados para o pGMC $F/(CeO_2)_6$

Figura 34 – Densidade de estados para o pGMC $\text{Na}/(\text{CeO}_2)_6$

Figura 35 – Densidade de estados para o pGMC $\text{Ni}/(\text{CeO}_2)_6$

Figura 36 – Densidade de estados para o pGMC $\text{Pd}/(\text{CeO}_2)_6$

Figura 37 – Densidade de estados para o pGMC Pt/(CeO₂)₆