UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

Johnatan Mucelini

**Estudo *ab initio* da adsorção de átomos de zircônio sobre
superfícies de óxido de cério: $Zr_n/CeO_2(111)$**

São Carlos

2018

Johnatan Mucelini

Estudo *ab initio* da adsorção de átomos de zircônio sobre superfícies de óxido de cério: $\text{Zr}_n/\text{CeO}_2(111)$

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: *Johnatan Mucelini*
Data: 02/05/2018

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

Mucelini, Johnatan

Estudo ab initio da adsorção de átomos de zircônio sobre superfícies de óxido de cério: Zr/CeO₂(111) / Johnatan Mucelini. — São Carlos, 2018.
86 f.

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

Orientador: Prof. Dr. Juarez Lopes Ferreira da Silva

1. Óxido de cério. 2. Zircônio. 3. Superfície. 4. Química teórica. I. Título.

*Referências Bibliográficas
conferidas pelo SBI/IQSC*

Eliana de Cássia Aquareli Cordeiro - CRB: 4295/8

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus amigos, que me deram forças quando eu precisava, conselhos quando era necessário e risadas sempre que podíamos. Eles estiveram comigo em todos os momentos, felizes e tristes.

Agradeço respeitosamente ao meu orientador, o qual além de me ensinar a fazer cálculos também me ensinou a ter um pensamento crítico a respeito da ciência.

Agradeço fortemente a meus pais, irmão e cunhada, por serem meu porto seguro durante a tormenta.

Agradeço aos meus colegas do grupo QTNano, pelas coisas que me ensinaram e pela convivência. Agradeço especialmente aos doutorandos Rafael Costa Amaral, Larissa Zibordi Besse, Vivianne Karina Ocampo Restrepo, Priscilla Felício Sousa, Rafael Besse e Paulo de Carvalho Dias Mendes, pela ajuda e conselhos na elaboração desse documento.

Todos esses me inspiraram a dar o meu melhor.

*“As Gregor Samsa awoke one morning from uneasy dreams
he found himself transformed in his bed into a gigantic insect.”*

– Franz Kafka, The Metamorphosis

“Knowing your own ignorance is the first step to enlightenment.”

– Patrick Rothfuss, The Name of the Wind

“Hodor!”

– George R. R. Martin, A Song of Ice and Fire

RESUMO

MUCELINI, J. **Estudo *ab initio* da adsorção de átomos de zircônio sobre superfícies de óxido de cério: $\text{Zr}_n/\text{CeO}_2(111)$** . 2018. 86f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

Catalisadores baseados em óxidos de cério (CeO_x , $3/2 \leq x \leq 2$) como suporte são utilizados em várias reações de alto interesse econômico, por exemplo as reações de catalisadores de três-vias. Sabe-se que é possível melhorar as propriedades catalíticas da céria, através da mistura com óxido de zircônio e com a adição de partículas metálicas na superfície do material. Entretanto, a deposição de átomos de Zr sobre $\text{CeO}_2(111)$ é pouco explorada apesar de já ter sido utilizada para a síntese de nanopartículas de Ag de tamanho controlado. Uma das particularidades dos sistemas $\text{Zr}/\text{CeO}_2(111)$ é formar ilhas altura entre 1,5 e 3,0 Å sobre a superfície da céria que são sugeridas na literatura com camadas de Zr–O e O–Zr–O. Entretanto, a natureza e magnitudes das interações entre Zr e $\text{CeO}_2(111)$ ainda não são totalmente conhecidas, bem como as modificações causadas pelo Zr na superfície de CeO_2 e os mecanismos que controlam a oxidação do Zr e a formação de ZrO_2 na superfície. Visando entender as interações $\text{Zr}/\text{CeO}_2(111)$ e a formação de ZrO_2 sobre $\text{CeO}_2(111)$, realizou-se um estudo teórico da adsorção de n ($1 \leq n \leq 4$) adátomos de Zr sobre $\text{CeO}_2(111)$, e da formação de ZrO_2 sobre $\text{CeO}_2(111)$. As análises de carga indicam transferências de carga do adátomo de Zr para a superfície e mudança no estado de oxidação das espécies. Os Zr se oxidam a Zr^{4+} e interagem com O^{2-} da superfície, onde quatro cátions Ce^{4+} se reduzem a Ce^{3+} . Análises energéticas indicam que o processo é muito estabilizante, mais de 10 eV por Zr. Com o aumento da quantidade n de adátomos de Zr na superfície, observa-se $4 \times n$ reduções de Ce^{4+} e migrações de O^{2-} de dentro da superfície para próximo dos Zr^{4+} , formando agregados de ZrO_2 sobre a superfície. A migração de O se deve a dois fatores, a interação dos O^{2-} com Zr^{4+} no agregado é mais estável do que a interação dos O^{2-} com Ce^{3+} dentro da superfície, e a migração de O diminuir a tensão causada pelo maior raio do Ce^{3+} em relação ao Ce^{4+} . Em adição, foi encontrado uma tendência de estabilidade para os Zr^{4+} migrarem para sítios Ce dentro da superfície, devido a maior quantidade de coordenações Zr–O e a redução da tensão criada pelos Ce^{3+} .

Palavras-chave: CeO_2 , $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$, *oxygen storage capacity*.

ABSTRACT

MUCELINI, J. *Ab initio* study of zirconium atoms adsorption on cerium oxide surfaces: $\text{Zr}_n/\text{CeO}_2(111)$. 2018. 86f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

Cerium oxides (CeO_x , $3/2 \leq x \leq 2$) based catalysts are employed in several reactions with high economic interest, such as the reaction in three-way-catalysts. It is well known that it is possible to improve the ceria catalytic properties, by mixing with zirconium oxide and adding metallic particles over the material surface. Meanwhile, the deposition of Zr atoms over $\text{CeO}_2(111)$ is little explored although it has already been used for synthesis Ag nanoparticles of controlled size. One of the particularities of the $\text{Zr}/\text{CeO}_2(111)$ systems is to form islands of height between 1,5 and 3,0 Å on the surface of the ceria, which are suggested in the literature to be Zr–O and O–Zr–O layers. However, the nature and magnitudes of interactions between Zr and CeO_2 surface are little known, as well as the CeO_2 modifications induced by Zr and the mechanisms for Zr oxidation and ZrO_2 formation over the surface. Aiming to understand the Zr– $\text{CeO}_2(111)$ interactions and the ZrO_2 formation over the $\text{CeO}_2(111)$, this master's project performed a theoretical study of n ($1 \leq n \leq 4$) Zr adatoms absorption over $\text{CeO}_2(111)$, and the ZrO_2 formation over $\text{CeO}_2(111)$. The charge analysis indicated charge transfer from Zr adatoms to the surface together with change in species oxidation state. The Zr oxidized to Zr^{4+} and interacted with surface O^{2-} , where four Ce^{4+} cations reduced to Ce^{3+} . Energetic analysis pointed out that the process is very stabilizing, more than 10 eV per Zr adatom. With the increase of quantity n of Zr adatoms over the surface, it is observed $4 \times n$ Ce^{4+} reductions and O^{2-} migrations from inside surface to close the Zr^{4+} , forming ZrO_2 aggregates over the surface. The O migration occurs because of two reasons, the O^{2-} interaction with Zr^{4+} in the aggregate is more stabilizing than the interaction of O^{2-} with Ce^{3+} inside the surface, and the O migration decreases the strain produced due to the radius of Ce^{3+} being greater than the Ce^{4+} radius. In addition, was found a stability trend for Zr^{4+} to migrate to inside surface Ce sites, due to the more Zr–O coordinations and release of the strain induced by Ce^{3+} .

Keywords: CeO_2 , $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$, oxygen storage capacity.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
1.1	Aplicações de óxidos de cério em catalisadores	10
1.2	Propriedades dos óxidos de cério	11
1.3	Por que estudar Zr/CeO₂(111)?	12
1.4	Objetivos	14
2	METODOLOGIA	17
2.1	Problema de muitos corpos	17
2.2	Separação de variáveis e aproximação de Born–Oppenheimer	18
2.3	Teoria do funcional da densidade	19
2.3.1	Funcionais de troca e correlação	22
2.3.1.1	A simulação de CeO _x com funcionais locais e semilocais	23
2.3.1.2	Funcionais com termo tipo Hubbard	24
2.4	Função de base para sistemas periódicos	25
2.5	Implementação computacional – VASP	26
2.5.1	Arquivos de entrada	26
2.5.2	Parâmetros computacionais	28
2.6	Técnicas de análise de sistemas atomísticos	31
2.6.1	Número de coordenação efetiva e distância média de ligações	31
2.6.2	Carga de Bader	34
2.6.3	Densidade de estados e estrutura de bandas	35
2.7	Programas auxiliares utilizados	37
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	38
3.1	Estudo dos sólidos: CeO₂, Ce₂O₃, m-ZrO₂ e c-ZrO₂	38
3.1.1	Estruturas cristalinas	38
3.1.2	Parâmetros de rede	39
3.1.3	Energia de coesão	40
3.1.4	Densidade de estados e estrutura de bandas	41
3.1.5	Estado de oxidação e raio atômico	44
3.2	Estudo de superfícies baseadas em CeO₂(111)	47
3.3	Estudo da adsorção de Zr_n sobre CeO₂(111)	50
3.3.1	Construção das estruturas Zr _n /CeO ₂ (111)	50
3.3.2	Estruturas Zr _n /CeO ₂ (111) de menor energia	52
3.3.3	Análise das propriedades geométricas	59
3.3.4	Análise das propriedades eletrônicas	61

3.3.5	Ideias sobre o crescimento de agregados de ZrO_2 sobre céria	65
4	CONCLUSÕES	68
4.1	Publicações e participações eventos	69
	REFERÊNCIAS	71
	APÊNDICES	78
	APÊNDICE A – PROVAS DOS TEOREMAS DE HOHENBERG– KOHN	79
	APÊNDICE B – DERIVAÇÕES DA METODOLOGIA DE KOHN– SHAM	82

1 INTRODUÇÃO

1.1 Aplicações de óxidos de cério em catalisadores

Óxidos de cério (CeO_x , onde $3/2 \leq x \leq 2$) são amplamente utilizados em aplicações tecnológicas, principalmente em catalisadores suportados para reações de oxirredução.¹⁻⁶ As pesquisas sobre esse material têm crescido muito nos últimos vinte anos devido ao interesse econômico nas reações catalizadas com catalisadores suportados a base de óxidos de cério,⁶ entre as quais destaca-se: a catálise dos gases de exaustão de motores de automóveis,^{3,4} reforma de hidrocarbonetos⁷ (equação 1.1), reação de mudança do vapor de água⁸ (equação 1.2) e oxidação da fuligem⁹ e moléculas orgânicas.¹⁰ O cério é o elemento terra rara com maior abundância no planeta e o preço da céria (CeO_2) é relativamente baixo¹ que diminui os custos do emprego da céria em catalisadores. Pode-se mencionar que sua ampla utilização se deve também a sua baixa toxicidade.¹¹

Uma das principais aplicações desse material é em catalisadores de três-vias (*Three-Way Catalysts* - TWC),^{4,6} em que o principal objetivo é reduzir a emissão de gases poluentes provenientes de processos de combustão em automóveis. Os principais gases tóxicos emitidos no processo de combustão de motores são monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NO_y , onde $y = 1, 2$) presentes no combustível e hidrocarbonetos (HCs) que não participaram da combustão, todos relacionados a formação de *smogs*² e doenças respiratórias.^{12,13} Nestas reações, os NO_y são reduzidos a N_2 enquanto o CO é oxidado a CO_2 e os HCs são oxidados a CO_2 e H_2O . O óxido de cério é também amplamente utilizado em catalisadores de motores a diesel para a oxidação da fuligem,⁵ que é composta principalmente por resíduos da combustão incompleta de hidrocarbonetos e pode contribuir para o surgimento de doenças respiratórias e cardiovasculares.¹²

Os catalisadores suportados são materiais composto de uma base, por exemplo CeO_2 , sobre a qual se encontra a fase ativa, como partículas metálicas de Ni, Pt, Ag e Au.^{8,15,16} A fase ativa é normalmente onde ocorrem as reações que estão sendo catalisadas. A base, que também é importante para a atividade desses catalisadores, atua como um suporte termicamente estável, com alta área superficial e a céria apresenta a capacidade

¹ A céria valia USD\$2,22/kg em 2 de fevereiro de 2018, segundo <https://price.metal.com/>.

² *Smogs* são situações de elevada poluição do ar.¹⁴ O nome vem da composição das palavras em inglês *smoke* (fumaça) e *fog* (nevoeiro).¹⁴

de armazenar oxigênio (*oxygen storage capacity* – OSC) que será apresentada na próxima seção.⁶ Exemplos de catalisadores para as reações 1.1 e 1.2 são respectivamente Ni–Cu–CeO₂,⁷ partículas metálicas de níquel e de cobre (fase ativa) sobre óxido de cério (base) e Ni–CeO₂–ZrO₂, partículas metálicas de níquel (fase ativa) sobre óxido misto de cério e zircônio (óxidos mistos são apresentados na seção 1.3).^{8,17}

1.2 Propriedades dos óxidos de cério

A principal propriedade desse material, que o distingue de outros materiais utilizados como base de catalisadores, é a OSC que é a capacidade de atuar como um bom reservatório de oxigênio que intermedeia a transferência de O entre os reagentes.^{3,6,18} Por exemplo, nos processos em TWC, o óxido de cério libera átomos de O para os processos de oxidação do CO ou HCs, e recebe outros átomos de O durante a redução dos NO_y.

Essa capacidade se relaciona com a capacidade da céria poder formar e recompondo vacâncias de oxigênio (sítio de O vazio) na estrutura, variando o x de CeO _{x} ($3/2 \leq x \leq 2$). Na formação de uma vacância de oxigênio um O²⁻ deixam o material como O⁰, onde abandona dois elétrons. Esses dois elétrons ocupam estados Cef de dois cátions Ce⁴⁺, mudando seus estados de oxidação para Ce³⁺.³ O processo da formação de vacância pode ser escrito, na notação de Kröger–Vink,¹⁹ como

onde CeO _{$x-\delta$} é CeO _{x} com uma vacância de oxigênio, Ce_{Ce} e O_O são respectivamente Ce⁴⁺ e O²⁻ em seus sítios, V_O é uma vacância de oxigênio, e Ce_{Ce}' é um Ce³⁺ em um sítio de Ce⁴⁺. No sentido direto, a equação 1.3 é a redução do Ce₄₊ e a formação de vacâncias, no sentido inverso é a oxidação do Ce³⁺ e a reconstituição do O. O oxigênio que forma/reconstitui as vacâncias de O não está associado necessariamente com O_{2(g)}, mas também de O ligado a fase ativa, onde se torna mais disponível para reações com os reagentes.⁴

A energia para a formação de vacâncias de O é um parâmetro fundamental para a OSC, pois se relaciona com a energia do processo de redução do CeO _{x} . As melhores medidas experimentais de condutividade iônica e eletrônica indicam que a energia de formação de vacâncias dentro do sólido CeO₂ é $4,2 \pm 0,3$ eV.^{18,20,21} Murgida *et al.*²² calcularam a energia de formação de vacâncias de 2,85 eV, utilizando a metodologia computacional DFT/PBE+U(4,5) (apresentada no capítulo 2) partindo da composição CeO₂ para CeO_{1,9687}. Esse valor subestima os valores experimentais, por dois motivos: (i) a metodologia baseada na teoria do funcional da densidade (apresentada no capítulo 2),

³ A ocupação de estados Ce^{3+/4+} f é um ponto importante pelo comportamento localizado/deslocalizado desses estados em função de sua ocupação, por isso essa discussão é aprofundada no capítulo de resultados e discussões.

empregada por Murgida *et al.*, superestima a energia de ligação de O_{2(g)} formado junto da vacância (equação 1.3), assim subestimando a energia de formação de vacância;²³⁻²⁵ (ii) A simulação desconsidera a participação de defeitos, principalmente a migração dos O, que é o atributo de O²⁻ podere migrar para vacâncias de O adjacentes, formando outra vacância onde estava. Na formação de vacâncias de O dentro do sólido é necessário a migração dos O dentro para fora do sólido, e após O deixar o material, é preciso que os elétrons migração de para dentro do sólido, passando por sítios de Ce⁴⁺ (formando íons Ce³⁺).^{18,20,26} Resultados de simulações utilizando DFT+U(4,5) indicaram a energia de ativação de 0,53 eV para a migração de O em CeO_{1,96},²⁷ entrando em concordância com os valores experimentais de 0,52 ± 0,02 eV para CeO_{1,92}.^{18,28}

1.3 Por que estudar Zr/CeO₂(111)?

As energias relativamente altas para a formação de vacância e migração de O em catalisadores baseados em CeO₂, faz necessário temperaturas altas para as catalizar as reações, por exemplo, 720 K para a reação na equação 1.2.^{6,8} Essas altas temperaturas fazem com que o catalizador sinterize, perdendo área superficial, e conseqüentemente perdendo atividade. Pode-se aumentar a estabilidade térmica, prevenindo a sinterização, e ainda diminuir ambas as energias de formação de vacância e de migração de O, através de mistura da CeO₂ com outros óxidos. A mistura mais extensivamente utilizada e estudada é solução sólida de céria e zircônia (ZrO₂), CeO₂-ZrO₂, ou Ce_wZr_{1-w}O₂.⁶

A maior estabilidade térmica do Ce_wZr_{1-w}O₂ (0,6 ≤ w ≤ 0,8) frente à sinterização, em relação a CeO₂ e ZrO₂, ainda não é bem explicado.⁶ Entretanto a diminuição da energia de formação de vacância de O, calculada entre 0,65 e 0,79 eV para O próximos ao Zr, e a diminuição da energia de ativação da migração de O ocorrem devido ao menor raio iônico do Zr⁴⁺ (0,84 Å) em relação ao Ce⁴⁺ e ao Ce³⁺ (respectivamente 0,97 e 1,14 Å).²⁹⁻³² A presença do Zr⁴⁺ diminui a tensão expansiva gerada pelos Ce³⁺ (formados com as vacâncias de O), devido seu raio iônico maior que o do Ce⁴⁺, enquanto facilita passagem do O²⁻ na migração por ocupar menos espaço.²⁹

Apesar das propriedade dos óxidos mistos de CeO₂ e ZrO₂ serem bem conhecidas, não existem muitos estudos sobre a interação de átomos de Zr com superfícies de CeO₂ (como Zr/CeO₂(111)). Em particular, não foi encontrado nenhum estudo teórico, que poderia apresentar um entendimento das interações de um ponto de vista atomístico, como apresentado nos trabalhos realizado pelo grupo TQNano sobre a interação entre pequenos clusters de metais de transição e superfícies de céria.^{16,33}

Hu *et al.*³⁴ e Wang *et al.*³⁵ estudaram experimentalmente a deposição de Zr⁰ sobre CeO₂(111) e Zr⁰ sobre CeO_x(111) (2 ≤ x ≤ 1,74), respectivamente.⁴ Em ambos os casos

⁴ A superfície CeO₂(111) é a de menor energia superficial,²⁷ por isso é utilizada como modelo, tanto teórico quanto experimental.

observa-se que logo após a deposição os Zr⁰ se oxidam para Zr⁴⁺ e os Ce⁴⁺ da superfície de céria são reduzido para Ce³⁺. Quando uma quantidade grande de átomos de Zr é depositada sobre a superfície de céria, eles continuam se oxidando a Zr⁴⁺ e reduzem várias camadas de Ce⁴⁺ da superfície. Esse comportamento do Zr, o diferencia em relação a outros metais utilizados como fase ativa de catalizadores, que ao serem depositado sobre a superfície apresentam uma pequena transferência de carga. A interação de clusters com poucos átomos de ouro com superfícies de CeO₂(111), por exemplo, apresenta pequenas oxidações nos metais e redução na superfície, para Au₄³³ e Au₁₃,¹⁶ respectivamente, são reduzidos dois e três Ce⁴⁺ da primeira camada para Ce³⁺. Independente da quantidade de vacâncias de O entre CeO₂ e CeO_{1,74}, os adatomos de Zr são fortemente oxidado para Zr⁴⁺, enquanto na deposição de outros metais deposições sobre céria, como a de ouro, pode originar as espécies Au⁻, Au⁰ e Au⁺, dependendo do sítio de adsorção e da quantidade de vacâncias de O.¹⁵

Metais como Au, V e W, apresentam diferentes estados de oxidação sobre a superfície de céria (M/CeO_x(111)) e dopando a céria (M_wCe_{1-w}O_x), enquanto o Zr aparentemente assume em ambas as situações o estado de oxidação 4+. Por exemplo, Au dopando o sólido pode originar Au³⁺ e Au⁺,¹⁵ dependendo da quantidade de vacâncias de O. A deposição de V e de W,^{36,37} assim com a deposição de Zr, apresenta grandes oxidações do metal sendo depositado e reduções na superfície.³⁶ Porém o estado de oxidação de ambos esse metais V e W também pode mudar de estado de oxidação, por exemplo, o V alterna entre V⁴⁺ e V⁵⁺ dependendo da quantidade de coordenações V–O e V=O,^{36,38} enquanto o W pode apresentar W⁶⁺, W⁵⁺ e W⁴⁺.³⁷ Entretanto não está claro se os Zr apresenta diferentes propriedades eletrônicas, apesar de manter o estado de oxidação 4+, quando estão em ambientes químicos distintos, como Zr depositados sobre a superfície, Zr dopando a céria e mesmo em relação aos Zr em ZrO₂. Outro ponto que ainda precisa ser melhor compreendido é o que ocorre após a deposição, em particular, se os átomos de Zr tem a tendência de permanecer na superfície ou penetrar a superfície. Um caso parecido com a deposição de Zr é a deposição átomos de Ti, que são oxidados a Ti⁴⁺,³⁹ o mesmo estado de oxidação de quando o Ti é utilizado como um dopante do CeO₂, entretanto também não são encontrados estudos teóricos da interação de Ti com superfícies de CeO₂.

Após a adsorção de poucos átomos de Zr na CeO₂(111) os adatomos formam agregados/ilhas que aumentam de tamanho e altura com o aumento da temperatura, apresentando altura média de 1,4 ± 0,5 Å à 300 K e passando para 2,5 ± 0,5 Å com o aumento da temperatura até 900 K.³⁴ Observa-se que na adsorção de outros metais como Pd, Ag, Pt e Au sobre CeO₂(111), apresentam a tendência a não formar ilhas dispersas sobre a superfície mas de formar estruturas 3D (apresentando alturas muito maiores que as observadas no caso do Zr).¹⁶ Porém para os metais Ru, Rh, Os e Ir, sobre a CeO₂(111), observa-se que as estruturas onde os adatomos forma estruturas planares sobre a superfície são mais estáveis.³³ Entretanto não sabe-se qual motivo leva os Zr preferem as estruturas

2D em relação as 3D, o que poderia ser explicado através de simulações computacionais onde é possível entender detalhadamente as interações envolvidas em cada estrutura.

Hu *et al.*³⁴ aprestaram a tese de que as duas alturas, $1,4 \pm 0,5$ e $2,5 \pm 0,5$ Å, se relacionam respectivamente a uma camada parcial (Zr–O) de e total (O–Zr–O) de ZrO_2 sobre a superfície.⁴⁰ Onde em ambas as estrutura o Zr se coordenação com os O terminais da superfície, entretanto não se sabe qual é o sítio de adsorção do Zr, que pode alterar significativamente a altura do agregado. Para obter as estruturas O–Zr–O seria necessário que um O de dentro da superfície se mova para cima do Zr, o que justificaria o fato de somente serem observadas estruturas O–Zr–O em temperaturas acima dos 900 K. Estudos teóricos indicam que a interação de adátomos vanádio no estado de oxidação 4+ com a superfície $\text{CeO}_2(111)$ não ocorre a migração de O (estrutura V–O), porém ela ocorre para o vanádio no estado de oxidação 5+ (estrutura O–V–O), onde forma-se estruturas mais estáveis. A coordenação com a superfície e a forma das estruturas propostas como Zr–O e O–Zr–O ainda são pontos em aberto, assim como quais são as diferença entre suas as propriedades eletrônicas e energéticas das estruturas.

Os efeitos que a deposição de Zr sobre $\text{CeO}_2(111)$ causa nas propriedade relacionadas a OSC do material ainda são desconhecido. Os efeitos do Zr em $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ são efeitos locais, por exemplo, a redução de Ce^{4+} ocorre preferencialmente em sítios próximo ao Zr. Na deposição de pequenos clusters metálicos como Pd_{13} , Ag_{13} , Pt_{13} e Au_{13} sobre $\text{CeO}_2(111)$ observa-se que os Ce^{3+} reduzidos na superfície tem a preferência por ficarem próximos ao metal, porém, não abaixo dele.¹⁶ Entretanto, os estudos experimentais apesar de indicarem a presença de Ce^{3+} após a deposição de Zr sobre superfícies de $\text{CeO}_2(111)$, não indicam se existe algum sítio de Ce^{4+} com preferência para redução, ou alguma outro efeito local do Zr sobre a estrutura da superfície reduzida.

O entendimento químico e físico de acerca da deposição de Zr sobre $\text{CeO}_2(111)$ ainda tem muitos pontos em abertos, que ainda não foram abordados ou ainda não estão completamente claros. Nesse sentido pode-se aumentar o entendimento desses sistemas através de uma descrição quântica de Zr/ $\text{CeO}_2(111)$, em particular simulação *ab initio*, que para esse sistema é inédito. A simulação apresenta, por exemplo, a possibilidade de realizar análises mais detalhadas das estruturas Zr–O e O–Zr–O propostas, porém a alta complexidade metodológica exige grande conhecimento das aproximações envolvidas.

1.4 Objetivos

O objetivo deste trabalho de mestrado é estudar, através de simulações *ab initio*, a adsorção de n ($n = 1, 2, 3, 4$) átomos de Zr sobre $\text{CeO}_2(111)$ ($\text{Zr}_n/\text{CeO}_2(111)$). Para isso realizou-se um estudo sistemático envolvendo três partes:

- (i) O estudo dos sólidos relacionadas aos materiais que se esperava encontrar em

$\text{Zr}_n/\text{CeO}_2(111)$: CeO_2 , Ce_2O_3 e ZrO_2 nas estruturas monoclinica, m- ZrO_2 que é a mais estável a temperatura ambiente, e cúbica, c- ZrO_2 que é a mesma estrutura do CeO_2 estável em altas temperaturas. Onde almeja-se entender a estrutura eletrônica e geométrica de cada desses materiais e comparar os cátions Ce^{4+} , Ce^{3+} e Zr^{4+} . Investiga-se também o parâmetro de rede dos sólido CeO_2 com o objetivo de utilizá-lo para a superfície $\text{CeO}_2(111)$. Também verificou-se os parâmetros da metodologia computacional adequados para realizar esse e os próximos estudos.

- (ii) O estudo da superfície de $\text{CeO}_2(111)$, onde objetiva-se entender as propriedades da superfície e obter um modelo de superfície, baseado no modelo de *slab*, com parâmetros adequados para o estudo da deposição de Zr.
- (iii) O estudo das estruturas $\text{Zr}_n/\text{CeO}_2(111)$, que são principal foco desse trabalho, onde espera-se entender as interações entre os átomos e correlaciona-las com os pontos em aberto sobre o entendimento das interações e das estruturas de $\text{Zr}/\text{CeO}_2(111)$. Em particular espera-se:
 1. Investigar a natureza e a magnitudes das interações envolvidas entrem os átomos de Zr e a superfície $\text{CeO}_2(111)$ em termos das propriedades eletrônicas, geométricas, e energéticas dos materiais, em particular, correlacionado com as propriedades dos sólidos do estudo (*i*);
 2. Investigar as estruturas de $\text{Zr}_n/\text{CeO}_2(111)$, encontrar as mais estáveis e investigar as estruturas já reportadas na literatura para metais. Tem-se especial interesse em:
 - a) Investigar o sítio de adsorção do Zr na superfície em qual sítio da superfície o Zr se coordena e se existe a tendência do Zr penetrar na superfície;
 - b) Investigar a diferença das propriedades do Zr dentro e sobre a superfície, para descobrir se assim como os para outros cátions o Zr apresenta deferentes propriedade, apesar de apresentar sempre o mesmo estado de oxidação;
 - c) Investigar e explicar a preferência cátions Ce^{3+} e Ce^{4+} pelos sítios de Ce e sua relação ao sítio de Zr na estrutura;
 - d) Descobrir quais são as estruturas dos agregados propostos como $\text{Zr}-\text{O}$ e $\text{O}-\text{Zr}-\text{O}$ correlacionando com as alturas medidas experimentalmente, em especial, por qual motivo não formam-se estruturas 3D como observadas para vários outros metais;
 - e) Investigar se ocorrem e quais os motivos que levam à migrações de O no sistema, com especial interesse de explicar o motivo de $\text{Zr}-\text{O}$ evoluir para $\text{O}-\text{Zr}-\text{O}$.

3. Investigar e explicar a variação das propriedades eletrônicas e geométricas da superfície de $\text{CeO}_2(111)$, devido a adsorção da Zr, buscando entender o papel das transferências de carga entre o Zr e a superfície.

2 METODOLOGIA

Nesse estudo objetivou-se estudar as interações atomísticas entre poucos átomos de Zr com superfícies de CeO₂(111) através de uma descrição quântica do sistema. Nesse sentido, o capítulo da metodologia é dividido em: Problema de muitos corpos (2.1); Separação de variáveis e aproximação de Born–Oppenheimer (2.2); Teoria do funcional da densidade (2.3); Função de base de sistemas periódicos (2.4); Implementação computacional – VASP (2.5); Técnicas de análise de sistemas atomísticos (2.6); Programas auxiliares utilizados (2.7).

2.1 Problema de muitos corpos

Para realizar uma descrição quântica desses sistemas atomísticos é necessário resolver a equação de Schrödinger do sistema,

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

onde $\Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\})$ é a função de onda do sistema, que depende dos conjunto de coordenadas eletrônicas e nucleares, $\{\mathbf{r}\}$ e $\{\mathbf{R}\}$, respectivamente, e $\hat{H}$ é o operador de energia total, que contabiliza a energia total, E , das interações entre todas as partículas carregadas e suas energias cinéticas. Para sistemas físicos não relativísticos de N elétrons e M núcleos, o operador $\hat{H}$ é representado em unidades atômicas¹ por

$$\hat{H} = \underbrace{\sum_{i=1}^N -\frac{1}{2}\nabla_i^2}_{\hat{T}^{el}} + \underbrace{\sum_{A=1}^M -\frac{1}{2m_A}\nabla_A^2}_{\hat{T}^{nu}} + \underbrace{\sum_{i=1, j>i}^{N,N} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}_{\hat{V}^{ee}} + \underbrace{\sum_{A=1, B>A}^{M,M} \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|}}_{\hat{V}^{nn}} - \underbrace{\sum_{i=1, A=1}^{N,M} \frac{Z_A}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}_i|}}_{\hat{V}^{en}}, \quad (2.2)$$

onde $\hat{T}^{el}$ e $\hat{T}^{nu}$ contabilizam a energia cinética dos elétrons e núcleos respectivamente, $\hat{V}^{ee}$, $\hat{V}^{nn}$ e $\hat{V}^{en}$ contabilizam as interações coulombianas elétron-elétron, núcleo-núcleo e elétron-núcleo, respectivamente.

A resolução analítica da equação de Schrödinger só é possível para alguns sistemas físicos simples, por exemplo, o átomo hidrogenoide. Para sistemas multieletrônicos e multinucleares, como CeO₂(111), não é possível resolver analiticamente a equação 2.1 pois os movimentos das partículas são acoplados pelo operadores de dois corpos, $\hat{V}$. A classes de sistemas com essa características são chamados de problemas de muitos corpos.

¹ Unidades atômicas formam um sistema de unidades com uma escala conveniente para tratar sistemas atomísticos. Os valores numéricos de massa, carga, energia e distância são dados em unidades de massa do elétron (m_e), carga elementar (e), hartree (E_h) e de raio de Bohr (a_0), respectivamente, cuja notação utilizada omite os símbolos, fazendo $m_e = e = E_h = a_0 = 1$.

2.2 Separação de variáveis e aproximação de Born–Oppenheimer

A separação de variáveis e a aproximação de Born–Oppenheimer (BO),⁴¹ permitem obter a função de onda aproximada para sistemas multinucleares de forma simples e prática, embora vale ressaltar que são conceitos diferentes. A separação de variáveis de BO é uma proposta para a forma de $\Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\})$, que separa as variáveis eletrônicas e nucleares da função de onda total sem perder a correlação entre o movimento dos elétrons e núcleos. A proposta é uma combinação linear de estados nucleares, Ψ_k^{nu} ,² e estados eletrônicos, Ψ_k^{el} , que reorganizam-se instantaneamente ao movimento dos núcleos (ou seja de movimento eletrônico e nuclear desacoplado):

$$\Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) = \sum_k \Psi_k^{el}(\{\mathbf{r}\}; \{\mathbf{R}\}') \Psi_k^{nu}(\{\mathbf{R}\}), \quad (2.3)$$

onde Ψ_k^{el} dependem parametricamente das posições nucleares ($\{\mathbf{R}\}'$) e Ψ_k^{nu} dependem diretamente das posições nucleares ($\{\mathbf{R}\}$), e carregam os coeficiente que expande o termo k do somatório. De forma natural surge que Ψ_k^{el} são as soluções de energia ε_k do Hamiltoniano eletrônico,

$$\hat{H}_{el}(\{\mathbf{r}\}; \{\mathbf{R}\}') = \hat{T}^{el}(\{\mathbf{r}\}) + \hat{V}^{ee}(\{\mathbf{r}\}) + \hat{V}^{en}(\{\mathbf{r}\}; \{\mathbf{R}\}'). \quad (2.4)$$

Resolvendo o Hamiltoniano eletrônico e mapeando ε_k para diversos conjuntos de coordenadas nucleares, obtém-se hypersuperfícies de energia potencial, $E_k(\{\mathbf{R}\}') = \varepsilon_k + \hat{V}^{nn}$, também chamadas de superfícies adiabáticas.

Utilizando a forma 2.3 para a função de onda total na equação 2.2, multiplicando por um estado eletrônico de índice k' pela esquerda e integrando nas variáveis eletrônicas, obtêm-se

$$(\hat{T}^{nu} + E_k(\{\mathbf{R}\}')) \Psi_k^{nu}(\{\mathbf{R}\}) = E \Psi_k^{nu}(\{\mathbf{R}\}) + \sum_{k'} C_{kk'}(\mathbf{R}) \Psi_{k'}^{nu}, \quad (2.5)$$

onde

$$C_{kk'} = \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \left(\int \Psi_k^{el*} \nabla_A \Psi_{k'}^{el} d\mathbf{r} \nabla_A + \frac{1}{2} \int \Psi_k^{el} \nabla_A^2 \Psi_{k'}^{el} d\mathbf{r} \right) \quad (2.6)$$

são os termos de acoplamento vibrônico entre os estados eletrônicos (fundamental e excitados) devido a presença dos estados vibracionais.⁴² Um efeito do acoplamento é surgimento de estados vibrônicos que permitem as transições entre estado eletrônicos de mesma paridade, como no complexo octaédrico *trans*-NiCl₂(H₂O)₄.⁴³

Para resolver a equação 2.5 a soma sobre os k precisa ser finita, ou seja, a equação 2.3 precisa ser truncada. Caso seja truncado em mais de um termo, a resolução se torna muito difícil para sistemas com mais de dois núcleos, tornando necessário o uso de mais aproximações.⁴⁴ A aproximação de BO,⁴¹ consiste em truncar a expansão da equação 2.3

² k é o índice de estado eletrônico, $k = 0$ é o estado eletrônico fundamental, $k = 1$ é o primeiro estado eletrônico excitado e assim por diante, a princípio se estendendo infinitamente.

no primeiro termo e considerar os termos de acoplamento vibrônico C iguais a zero. Com a aproximação BO, a equação 2.5 é simplificada a

$$(\hat{T}_{nu} + E_0(\{\mathbf{R}\}'))\Psi_0^{nu} = E\Psi_0^{nu}(\{\mathbf{R}\}). \quad (2.7)$$

Essa aproximação funciona em muitos casos (onde $C \approx 0$) pois a física obtida, que são elétrons se adaptando instantaneamente ao movimento dos núcleos, é próxima da realidade onde o movimento dos elétrons é muito mais rápido que dos núcleos, devido sua elevada diferença de massas.³ Porém, a aproximação falha quando Ψ depende de mais de um estado eletrônico, o que corre sempre que as diferenças de energia entre o estado eletrônico fundamenta e os estados excitados são pequenas. Por exemplo, para $\{\mathbf{R}\}$ de estados de transição entre estados eletrônicos distintos a aproximação de BO introduz um erro na energia total. Nesse trabalho foi utilizada a aproximação de BO, pois não existe maneira prática para não resolver o problema sem utiliza-la, entretanto não espera-se encontrar sistemas onde a aproximação falha.⁴⁴

Para investigar as variáveis associadas a parte eletrônica, o principal foco desse trabalho, pode-se resolver a equação 2.4 através das metodologias de função de onda, como o Hartree–Fock e métodos de interação de configuração⁴⁵ ou utilizar a formulação alternativa da teoria do funcional da densidade (*density functional theory* - DFT). Cada uma das opções apresenta vantagens e desvantagens,^{46,47} como grande exatidão dos resultados porém grande custo computacional das metodologias de função de onda e a possibilidade de aplicação em sistemas grandes porém com resultados menos precisos do formalismo de funcionais da densidade. Nesse trabalho utilizou-se a teoria do funcional da densidade, em virtude do grande tamanho dos sistema estudados, os quais seriam computacionalmente mais custosos nas metodologias de função de onda.

2.3 Teoria do funcional da densidade

A DFT é uma metodologia para obter a densidade eletrônica de sistemas que pode ser utilizada para obter várias observáveis do sistema, como a energia eletrônica total. Na DFT o objeto fundamental é a densidade eletrônica do sistema, $\rho(x, y, z)$ para sistemas sem polarização de spin, e a densidade eletrônica *up* e *down* para sistemas com polarização de spin, portanto dependências de três e seis variáveis, respectivamente. DFT têm sido largamente utilizada nos últimos anos no estudo de moléculas,^{48,49} clusters,^{50–53} nanoclusters,^{54,55} superfícies,^{56–59} e sólidos.^{60–63}

A proposta de representar o sistema e suas observáveis em termos da densidade eletrônica foi iniciada com o modelo proposto por Thomas–Fermi,⁶⁴ o qual possui um importante papel histórico. Porém, sua aplicação prática é comprometida por sua baixa exatidão, devido ao funcional de densidade eletrônica para a energia cinética se basear na

³ A massa do elétron é, no mínimo, 1836 vezes menor que a do núcleo.

energia cinética de um gás homogêneo de elétrons, o que não é adequado para densidade eletrônica de sistemas atomísticos. Posteriormente, Walter Kohn e Pierre C. Hohenberg estabeleceram os fundamentos teóricos para o uso da densidade eletrônica,⁶⁵ através de dois teoremas, cuja prova se encontra no apêndice A. O primeiro teorema de Hohenberg–Kohn mostra que sistemas eletrônicos de potenciais externos que difiram por mais de uma constante apresentam densidades eletrônicas do estado fundamental distintas. Diferentes potenciais externos que difiram por mais de uma constante podem ser, por exemplo, o potencial eletrostático V_1 e V_2 de obtidos de conjuntos de núcleos em posições nucleares distintas $\{\mathbf{R}_1\}$ e $\{\mathbf{R}_2\}$. O segundo teorema de Hohenberg–Kohn mostra que a densidade eletrônica do estado fundamental apresenta energia menor ou igual a energia de qualquer outra densidade eletrônica. Esse teorema é análogo ao teorema variacional dos métodos de função de onda, porém, a densidade do estado fundamental minimiza o funcional de energia total ao invés da função de onda do estado fundamental minimizar a energia do Hamiltoniano eletrônico.⁴⁵

O formalismo proposto por Hohenberg e Kohn é exato, entretanto, possui limitações práticas, pois não fornece um procedimento para obter a energia eletrônica com um funcional da densidade. Em 1965, Walter Kohn e Lu Jeu Sham desenvolveram um formalismo utilizando a densidade de elétrons interagentes e a função de onda de elétrons não interagentes para obter uma expressão geral para a energia total,⁶⁶ conforme demonstrado no apêndice B. As contribuições feitas por esses pesquisadores resultou no conjunto de ferramentas aplicáveis conhecido como DFT.^{65,66} No formalismo proposto por Kohn–Sham,⁶⁶ a energia eletrônica exata do sistema de N elétrons é escrita como o funcional da densidade eletrônica exata do sistema $\rho(\mathbf{r})$,

$$E_{el}[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})], \quad (2.8)$$

onde primeiro termo aproxima a energia cinética do sistema real, através da energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes de função de onda de Kohn–Sham Ψ^{KS} . Ψ^{KS} é expandida como um determinante de Slater do conjunto de spin orbitais Kohn–Sham, $\{\phi\}$, e apresenta a mesma densidade eletrônica do sistema real $\rho = |\Psi^{KS}|^2 = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2$. O segundo termo representa exatamente a energia da interação dos elétrons com o potencial externo V_{ext} , por exemplo, o potencial de um conjunto de núcleos. O terceiro termo da equação 2.8 aproxima a energia de repulsão intereletrônica através da energia de repulsão de uma densidade de carga clássica.⁴ O quarto termo, denominado de funcional de troca e correlação, apresenta:

1. A correção para a energia cinética de um sistema de elétrons interagentes em relação

⁴ Em relação às metodologias de função de onda isso é equivalente à metade do somatório das integrais de coulomb entre todos os pares de estados ocupado, desse modo incluindo a repulsão de cada estado com ele mesmo, também chamada autointeração.

a energia cinética de elétrons não-interagentes introduzida pelo primeiro termo da equação 2.8;

2. A energia de correlação eletrônica, devido o movimento correlacionado dos elétrons, que não é considerado utilizando a aproximação do campo médio presente no terceiro termo da equação 2.8;
3. A energia de troca, devido a natureza fermiônica dos elétrons;
4. A correção para a autointeração eletrônica introduzida pelo terceiro termo da equação 2.8. Se considerar o termo de troca de um elétron com ele mesmo pode-se entender que a correção para a autointeração está contida no termo de troca, item 3.

Utilizando o formalismo de Kohn–Sham, conforme demonstrado no apêndice B, obtêm-se que os spin orbitais de Kohn–Sham são soluções da equação de autovalor chamada de equação de Kohn–Sham:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_{\mathbf{r}}^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (2.9)$$

onde ϵ_i é a energia do orbital ϕ_i e

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \underbrace{\frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}}_{V_{xc}}. \quad (2.10)$$

é o potencial efetivo de Kohn–Sham sentido pelos elétrons do sistema não interagentes, V_{xc} é o potencial de troca e correlação.

As equações de Kohn–Sham precisam ser resolvidas de forma autoconsistente, pois a princípio a densidade, os orbitais de Kohn–Sham e o V_{eff} não são conhecidos. A resolução autoconsistente é realizada de acordo com a figura 1, onde:

- 0** Cria-se uma densidade eletrônica tentativa ρ^0 que é utilizada como ρ^{in} no passo 1;
- 1** Cria-se um potencial efetivo de KS, V_{eff} , com densidade eletrônica ρ^{in} ;
- 2** Resolve-se a equação de KS, encontrando os orbitais de Kohn–Sham, e com eles uma nova densidade, ρ^{out} ;
- 3** Verifica-se se ρ^{in} e ρ^{out} são suficientemente iguais, normalmente se a diferença das energias das densidades é menor que um valor pré definido, por exemplo, 10^{-5} eV. Caso sim, segue-se para o passo 5, caso não segue-se para o passo 4;
- 4** Uma a nova densidade ρ^{mix} é criada com base em ρ^{in} e ρ^{out} para ser utilizada como novo ρ^{in} no passo 1,

Figura 1 – Esquema realizado para a obtenção da densidade eletrônica do estado fundamental através da resolução autoconsistente da equação de Kohn–Sham. A notação $a := b$ significa que a é redefinido como b .

Fonte: Autoria própria.

- 5 Diz-se que a solução convergiu pois obteve-se a densidade eletrônica e orbitais de KS do estado fundamental.

Em princípio, a DFT fornece a solução exata para um problema de muitos corpos, entretanto, o funcional de troca e correlação, $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$, não é conhecido e é necessário aproxima-lo.

2.3.1 Funcionais de troca e correlação

Normalmente os funcionais de troca e correlação são separados em dois termos, a energia de troca e a energia de correlação, $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = E_x[\rho(\mathbf{r})] + E_c[\rho(\mathbf{r})]$. Esses funcionais podem ser separados em três categorias:

- Funcionais locais,^{66,67} que utilizam a aproximação da densidade local (*Local-Density Approximation* – LDA) e são expressões que dependem da densidade $\rho(\mathbf{r})$ em cada ponto $\mathbf{r}$.
- Funcionais semilocais,^{68,69} que utilizam a aproximação do gradiente generalizado (*Generalized Gradient Approximation* – GGA) e são expressões que dependem da densidade $\rho(\mathbf{r})$ em cada ponto $\mathbf{r}$ e do seu gradiente $|\nabla\rho(\mathbf{r})|$, ou seja, da densidade das redondeza próxima ao ponto $\mathbf{r}$. Pelo GGA utilizar mais informações do sistema, é mais geral que o LDA, e normalmente apresenta resultados mais próximos aos experimentais.
- Funcionais não locais ou híbridos^{70,71} utilizam partes do termo de troca exato que dependem dos spin orbitais de Kohn–Sham, para esses funcionais a energia potencial de troca de cada ponto $\mathbf{r}$ depende de todos os spin orbitais do sistema.

Normalmente os funcionais de correlação são construídos através de parametrizações de resultados de Monte Carlo quântico^{68,69} e modelos de gases de elétrons,⁶⁶ ocasionalmente também baseado em resultados experimentais.^{72,73} Os funcionais de troca locais e semilocais normalmente se baseiam em modelos de gases de elétrons⁶⁶ e ocasionalmente em resultados experimentais.^{72,73}

Neste estudo utilizou-se a aproximação semilocal de Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) como a aproximação do funcional de troca e correlação.⁶⁸ O Funcional PBE é uma modificação do funcional de Perdew–Wang (PW91),⁶⁹ que foi simplificado e cumpre algumas condições de contorno. A energia de correlação do funcional PBE é dada por

$$E_c^{PBE} = \int \rho(\mathbf{r}) \left[\epsilon_c^{LDA}(\rho, \xi) + H(\rho, \xi, t(\rho, \nabla \rho, \xi)) \right] d\mathbf{r}, \quad (2.11)$$

onde ϵ_c^{LDA} , é a energia de correlação por elétron de um gás homogêneo de elétrons de densidade $\rho(\mathbf{r})$, esse termo foi construída com base na reparametrização do funcional de Volko–Wilk–Nusair,⁶⁷ baseado em cálculos de aproximação de fase randômica (*Random Phase Approximation* - RPA). O termo H é uma correção da energia de correlação de um gás de elétrons de densidade eletrônica que varia lentamente no espaço com $\nabla \rho(\mathbf{r})$, as informações do gradiente da densidade estão contidas na função auxiliar t . Ambos os termos consideram a polarização de spin relativa ξ .

A energia de troca do PBE é dada por

$$E_x^{PBE} = \int \rho \epsilon_x^{LDA}(\rho) F_x(S(\rho, \nabla \rho)) d\mathbf{r}, \quad (2.12)$$

onde ϵ_x^{LDA} é a energia de troca por elétron de um gás homogêneo de densidade $\rho(\mathbf{r})$, obtido analiticamente. E F_x é uma função que corrige a energia de troca para a energia de troca de um gás de densidade eletrônica que varia com $\nabla \rho(\mathbf{r})$ no espaço e S é uma função auxiliar que carrega informações do gradiente da densidade. A forma de F_x apresenta foi inicialmente utilizada com parametrizações empíricas,⁷⁴ mas no funcional PBE os parâmetros são obtidos teoricamente.

Apesar do funcional PBE ser capaz de simular muitos sistemas físicos,⁷⁵ ele apresenta alguns problemas comuns na maioria dos funcionais GGA, devido a natureza desses funcionais, como o cancelamento incompleto da autointeração de estados eletrônicos de alto momento angular.⁷⁶ Esses problemas afetam as simulações de CeO_x devido a presença dos estados $\text{Ce } f$ que apresentam alto momento angular, como será apresentado na próxima seção. Uma discussão detalhada da natureza localizada/delocalizada dos estados $\text{Ce } f$ nos materiais estudados é realizada no capítulo de resultados e discussões.

2.3.1.1 A simulação de CeO_x com funcionais locais e semilocais

Sistemas como o sólido CeO_2 podem ser tratados com funcionais locais e semilocais como o PBE, onde são obtidos resultados coerentes com as propriedades químicas do

material. Entretanto, simulações do sólido Ce_2O_3 com a mesma metodologia apresentam vários problemas, em especial, é erroneamente obtido um sistema metálico.^{25,77} Essa é uma limitação dos funcionais locais e semilocais, que está relacionada com a natureza altamente localizada dos estados $\text{Ce}f$ que formam a banda de valência mais energética de Ce_2O_3 . Embora esses estados também sejam chamados de altamente correlacionados,⁵ o problema intrínseco dos funcionais locais e semilocais se deve ao cancelamento incompleto da auto interação.⁷⁶ Como resultado da utilização de funcionais locais ou semilocais tem-se a desestabilização dos estados localizados em relação a estados deslocalizados, gerando uma superestimação da delocalização dos estados $\text{Ce}f$ em Ce_2O_3 que se torna metálico.⁷⁷

Esse problema podem ser resolvido de duas maneiras: (i) utilizar funcionais híbridos ao invés dos funcionais locais/semilocais; (ii) empregar funcionais locais/semilocais de DFT com um termo do tipo Hubbard para as interações dos estados altamente localizados (DFT+U). Em comparação, os cálculos realizados com funcionais de DFT+U são muito mais rápidos que os cálculos realizados com funcionais híbridos. Apesar de ambos os funcionais serem adequados para tratar esses sistemas os resultados de algumas propriedades com funcionais híbridos são levemente mais próximos dos resultados experimentais do que resultados obtidos com funcionais de DFT+U.²⁵ Nesse sentido, optou-se por empregar a metodologia de DFT+U, já que os sistemas tratados são relativamente grandes, e a utilização de funcionais híbridos aumentariam muito os custos computacionais.

2.3.1.2 Funcionais com termo tipo Hubbard

Utilizou-se o funcional PBE com um termo do tipo Hubbard para as interações *on-site* dos estados $\text{Ce}f$.^{60,78} O termo para interações *on-site* consiste de um potencial adicionado para as interações entre pares orbitais de um mesmo átomo. Utilizou-se o método invariante a rotações proposto por Dudarev *et al.*⁷⁹ onde é considerado apenas um potencial efetivo $U_{\text{eff}} = U - J$, para a repulsão entre pares de estados $\text{Ce}f$ de um mesmo átomo. Assumiu-se $U_{\text{eff}} = 4,5\text{eV}$, que é um valor obtido teoricamente⁸⁰ sendo adequado para simular esses sistemas.^{25,81} A expressão para a energia total no formalismo de DFT+U é dada por

$$E_{\text{tot}}^{\text{DFT+U}}[\rho(\mathbf{r})] = E_{\text{el}}[\rho(\mathbf{r})] + E_{\text{energy}}^{\text{Hubbard}}[\{\phi_{mm'}^{l\sigma}\}] - E_{\text{dc}}[\{\phi_{mm'}^{l\sigma}\}] \quad (2.13)$$

onde $E_{\text{energy}}^{\text{Hubbard}}$ é a contribuição do termo de Hubbard para a energia total, enquanto o termo E_{dc} cancela a energia incluída pelo DFT para os orbitais descritos pela termo de Hubbard. Os termos $E_{\text{energy}}^{\text{Hubbard}}$ e E_{dc} operam apenas sobre o conjunto de orbitais $\phi_{mm'}^{l\sigma}$, de momento magnético m , spin σ e momento angular l , que no caso do CeO_x são os estados de $l = 3$ dos Ce.

⁵ O nome altamente correlacionados vem dos métodos de função de onda, onde é necessário utilizar uma função de onda multideterminantal (altamente correlacionada) para descrever o sistema.

Esta correção modifica apenas a descrição do estado onde o potencial é utilizado, enquanto os estados eletrônicos restantes são diretamente descritos através do funcional semilocal PBE. Entretanto os outros estados eletrônicos interagem com a densidade dos estados Cef , corretamente descrita com a adição do termo de Hubbard.

2.4 Função de base para sistemas periódicos

Para encontrar os orbitais de Kohn-Sham ϕ_i através da equação 2.9, eles precisam ser expandidos como uma combinação linear de um conjunto de funções conhecidas ψ , que sejam soluções para um elétron, chamadas de funções de base. Os orbitais de Kohn-Sham são, portanto, uma soma de cada termo da base multiplicado por um coeficiente que será determinado na resolução da equação de Kohn-Sham, 2.9. Devido a periodicidade de sistemas cristalinos, como CeO_2 , que apresentam simetria translacional $\mathbf{R}$,⁶ o potencial do sistema, $U(\mathbf{r})$, precisa ser igual em quaisquer pontos indistinguíveis do cristal, portanto, $U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r} + \mathbf{R})$. Devido a simetria do potencial, a densidade eletrônica de cada função da base também precisa ser simétrica as translações $\mathbf{R}$, ou seja $|\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R})|^2 = |\psi(\mathbf{r})|^2$. Surge naturalmente que as funções de um elétron do sistemas, utilizadas como base, precisam obedecer o teorema de Bloch,

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}), \quad (2.14)$$

onde $\mathbf{k}$ é um vetor no espaço recíproco.⁷

Entre as soluções que obedecem a equação 2.14 a mais utilizada como base são as ondas planas, que são a solução analítica para um elétron no vácuo, além de serem naturalmente ortogonais e de fácil implementação computacional. A forma de cada orbital de Kohn-Sham expandido como onda plana é

$$\phi_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.15)$$

onde os $C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}$ são os coeficientes de cada termo e $e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}$ da base, que apresenta energia cinética $|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2/2$. Para truncar a expansão da base, escolhe-se os pontos $\mathbf{k}$, por convenção, dentro da primeira zona de Brillouin, e então utiliza-se os $\mathbf{G}$ que formam termos da bases de energia cinética menor que o parâmetro da energia de corte pré-definido, E_{cut} , ou seja $|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2/2 > E_{cut}$. Entretanto, para representar corretamente as rápidas oscilações da função de onda perto dos núcleos é necessário utilizar uma base com alto E_{cut} , pois quanto mais alto o $\mathbf{G}$ mais rapidamente a função de base oscila. Porém a quantidade de funções de base (N_b) aumenta com E_{cut}^3 e o tempo para a resolução computacional da equação de

⁶ Onde $\mathbf{R} = \sum_{i=1}^3 u_i \mathbf{a}_i$, $u_i \in \mathbb{Z}$ e $\mathbf{a}$ são os vetores primitivos de translação da rede.

⁷ O espaço recíproco é um espaço $\mathbb{R}^3$ onde algumas propriedades apresentam simetria em relação translações $\mathbf{G} = \sum_{i=1}^3 g_i \mathbf{b}_i$ para $g_i \in \mathbb{Z}$ e vetores primitivos de translação $\mathbf{b}_i$ que obedecem $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_i = 2\pi\delta_{ij}$.

Figura 2 – Esquema ilustrativo da forma dos orbitais de Kohn-Sham com o método PAW. Os orbitais centrados nos átomos são apresentados com hachuras enquanto as ondas planas são representadas em branco.

$$\phi_i = \phi_{pw} - \phi_{pw} + \phi_{ao}$$

KS aumenta com $N_b^2 \ln(N_b)$, e isso faz com que, para a maioria dos sistemas atomísticos, o E_{cut} adequado tenha custos computacionais muito elevados.

Existem outros métodos igualmente precisos, porém computacionalmente mais eficientes, como o método do projetor de ondas aumentadas⁸² (*projected augmented wave* – PAW) que foi utilizado nesse projeto. Conforme representação da figura 2 esse método combina orbitais centrados nos átomos ϕ_{ao} para descrever as regiões próximas aos núcleos, chamadas regiões de aumento, e utiliza ondas planas ϕ_{pw} para descrever as regiões longe dos núcleos, chamada região intersticial. Uma das vantagens é que a descrição das oscilações próximas aos núcleos utilizando orbitais atômicos permite utilizar um E_{cut} pequeno, diminuindo os custos computacionais. Outra vantagem desse método é poder-se utilizar estados de caroço congelados, ou ainda, potenciais de caroço, o que diminui substancialmente o tempo computacional sem restringir a confiabilidade da simulação, já que as propriedades químicas das estruturas atomísticas dependem mais fortemente dos estados de valências.

2.5 Implementação computacional – VASP

Os sistemas estudados, como CeO_2 e $\text{Zr/CeO}_2(111)$ foram simulados utilizando a DFT através do pacote computacional *Vienna Ab initio Simulation Package* (VASP) versão 5.4.1,^{83,84} no cluster particular do Grupo de Teoria Quântica de Nanomateriais e no supercomputador Santos Dumont. Portanto essa subseção apresenta alguns aspectos fundamentais sobre a utilização do pacote computacional e da metodologia acerca.

2.5.1 Arquivos de entrada

Para que o VASP realize cálculos é necessários criar arquivos de entrada, que são arquivos de texto contém algumas variáveis que indicam ao programa “o que” e “como” ele deve calcular. Os principais arquivos de entrada padrão são:

- **INCAR:** Exemplificado na figura 3a, esse arquivo indica as variáveis que detalham ao VASP como devem ser as particularidades do cálculo, por exemplo:

- **ENCUT** : indica o valor da energia de corte, E_{cut} , que deve ser utilizada, em elétron-volt;
 - **ISPIN** : indica se deve-se considerar ρ com (2) ou sem (1) polarização de spin, ou seja, se o sistema é camada aberta (1) ou camada fechada (2);
 - **NBANDS** : indica o número de bandas calculadas, ou seja, quantas soluções ϕ devem ser encontradas na resolução da equação de KS;
 - **PREC** : indica diversas outras variáveis simultaneamente, todas relacionadas a precisão, como o algoritmo utilizado para a resolução da equação de KS;
 - **ISIF** : indica ao programa se as forças sobre os núcleos e/ou pressão e/ou tensor de estresse devem ser calculadas;
 - **IBRION** : indica qual algoritmo deve ser utilizado para procurar os mínimos locais de geometria;
 - **EDIFF** : indica o valor de energia aceitável para a diferença entre $E[\rho_{in}]$ e $E[\rho_{out}]$ para que o cálculo seja considerado convergido.
- **POSCAR**: Exemplificado na figura 3b, esse arquivo contém informações relacionadas a estrutura do sistema atômico, entre elas: a rede de Bravais (linhas 3-5), os tipos e quantidade de átomos (linhas 6 e 7, respectivamente) e suas posições (linhas 10-12);
 - **KPOINTS**: Esse arquivo informa os pontos $\mathbf{k}$ utilizados na base de ondas planas. Pode-se informar as coordenadas de cada ponto $\mathbf{k}$, ou, informar uma metodologia para escolha automatizada deles, como a metodologia Monkhorst–Pack⁸⁵ utilizada no trabalho (apresentada na subseção 2.5.2);
 - **POTCAR**: Esse arquivo contém os potenciais dos estados de caroço dos átomos. O VASP fornece diversos arquivos para cada átomo, criados com diferentes metodologias e com diferentes raios para as regiões de aumento, e não é necessário modifica-los.

O significado das outras variáveis pode ser encontrado no manual do VASP, [aqui](#).⁸ Para as variáveis não informadas nos arquivos de entrada o programa utiliza um valor padrão pré estabelecido. Deve-se tomar cuidado com o significado de cada variável, inclusive das não informadas, principalmente porque seu valor padrão pode variar com a versão do programa.

Os parâmetros de E_{cut} e a quantidade de pontos $\mathbf{k}$ podem afetar fortemente o custo computacional e a precisão do cálculo. Porém, dependendo dos parâmetros, não necessariamente um alto custo computacional leva a alta precisão, o que pode levar a mal uso dos recursos computacionais e cálculos imprecisos. Para evitar esse tipo de situação, foram realizados testes de convergência desses dois parâmetros, para o sólido CeO_2 , para encontrar valores adequados para realizar o restante do estudo.

⁸ Na versão digital as palavras [aqui](#) são links para documentos online e sites.

Figura 3 – Arquivos de entrada utilizados para cálculos no programa VASP. A número de linha a esquerda e seu conteúdo a direita.

(a) Arquivo INCAR.

Linha	Arquivo INCAR		Linha	Continuação	
1	SYSTEM	= CeO2bulk	19	LDAUL	= 3 -1
2	ENCUT	= 800.0	20	LDAUU	= 4.50 0.00
3	ALGO	= Normal	21	LDAUJ	= 0.00 0.00
4	NELMIN	= 10	22	LDAUprint	= 1
5	NELM	= 120	23	NSW	= 30
6	NELMDL	= -12	24	EDIFFG	= -0.01
7	EDIFF	= 1.0E-8	25	IBRION	= 2
8	AMIX	= 0.05	26	POTIM	= 0.01
9	BMIX	= 0.00010	27	ISIF	= 3
10	NBANDS	= 24	28	ISMear	= 0
11	PREC	= Accurate	29	SIGMA	= 0.05
12	ISPIN	= 1	30	LORBIT	= 10
13	ADDGRID	= .TRUE.	31	NEDOS	= 301
14	LASPH	= .TRUE.	32	NWRITE	= 2
15	LMAXMIX	= 6	33	LWAVE	= .FALSE.
16	LREAL	= .FALSE.	34	LCHARG	= .FALSE.
17	LDAU	= .TRUE.	35	NCORE	= 4
18	LDAUTYPE	= 2	36	LPLANE	= .TRUE.

(b) Arquivo POSCAR.

Linha	Arquivo POSCAR			
1	SYSTEM = CeO2bulk			
2	1.0000000000000000			
3	2.7429856910067953	2.7429856910067958	0.0000000000000000	
4	0.0000000000000000	2.7429856910067958	2.7429856910067953	
5	2.7429856910067953	0.0000000000000000	2.7429856910067953	
6	Ce O			
7	1 2			
9	Direct			
10	0.0000000000000000	0.0000000000000000	0.0000000000000000	
11	0.2500000000000000	0.2500000000000000	0.2500000000000000	
12	0.7500000000000000	0.7500000000000000	0.7500000000000000	

2.5.2 Parâmetros computacionais

Os testes de convergência foram baseados nas propriedades de energia total e no parâmetro de rede a_0 do sólido CeO_2 . O parâmetro de rede pode ser comparado com o valor experimental, obtido por difração de raios X. A energia total é um parâmetro importante pois várias propriedades dependem dela ou de suas derivadas, como o tensor de estresse.

O parâmetro de rede foi obtido através da otimização da geometria do sólido,

Figura 4 – Representação dos conjuntos de vetores de translação $\mathbf{G}$, $\mathbf{G}'$ e $\mathbf{G}^*$ representados pelas cruzamentos das linhas da malhas dentro das curvas sólidas. Os conjuntos $\mathbf{G}$ e $\mathbf{G}'$ representam as mesmas translações antes (esquerda) e após (direita) a mudança das redes de Bravais dos espaços real e recíproco.

Fonte: Adaptado de imagem do sites en.wikipedia.org, acessada dia 9 de fevereiro de 2018.

de onde também também se obteve a energia total do sólido com o parâmetro de rede otimizado. As otimizações geométricas dos sólidos são realizadas através de consecutivos cálculos de minimização do tensor de estresse, devido o erro *Pulay stress*. Esse erro ocorre em cálculos de sistemas periódicos em que ocorre a variação da geometria do sistema, como nos cálculos de minimização do tensor de estresse, e está relacionado com a utilização de uma base truncada. Vale ressaltar que, para cada ponto $\mathbf{k}$ a base é truncada a um conjunto de translações no espaço recíproco, $\mathbf{G}$, que obedeçam a definição de E_{cut} , representados na figura 4. Durante a minimização do tensor de estresse ocorre a variação dos vetores primitivos de translações das redes, do espaço real e recíproco ($\mathbf{a}_i$ e $\mathbf{b}_i \rightarrow \mathbf{a}'_i$ e $\mathbf{b}'_i$), portanto $\mathbf{G} \rightarrow \mathbf{G}'$, onde $\mathbf{G}$ e $\mathbf{G}'$ representam as mesmas traslações para diferentes vetores primitivos de translações das redes. Os vetores $\mathbf{G}'$ não obedecem necessariamente a condição $E_{cut} \leq |\mathbf{G}' + \mathbf{k}|^2$, que na figura 4 é obedecido pelos vetores $\mathbf{G}^*$. A base $\mathbf{G}'$ apresenta um erro forma da truncagem e por consequência o parâmetro de rede obtido com ela também contém o erro. Em geral, mesmo com o erro de *Pulay stress* o parâmetro de rede obtido na minimização é mais próximo do correto do que o parâmetro de rede inicial do cálculo. Realizando minimizações do tensor de estresse repetidas vezes encontra-se o mínimo do tensor na geometria inicial do cálculo, ou seja, com conjunto correto de vetores $\mathbf{G}$, e obtêm-se o parâmetro de rede sem o erro *Pulay stress*.

Em todo o trabalho a escolha dos pontos $\mathbf{k}$ foi feita com o método de Monkhorst-Pack.⁸⁵ Esse método gera um $\mathbf{k}$ -mesh centrado sobre a primeira zona de Brillouin de $n_1 \times n_2 \times n_3$ pontos uniformemente distribuídos nas direções dos $\mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_2$ e $\mathbf{b}_3$. No estudo do mesh de pontos $\mathbf{k}$ de fixou-se a E_{cut} em 600 eV e variou-se $n_1 = n_2 = n_3$ de 2 até 14,⁹ em intervalos de 2. No estudo da energia de corte fixou-se $\mathbf{k}$ -mesh $10 \times 10 \times 10$ e variou-se

⁹ $n_1 = n_2 = n_3$ é utilizado pois CeO_2 apresenta uma rede cúbica.

Figura 5 – Energia relativa ΔE e parâmetro de rede a_0 em função da energia de corte E_{cut} e valor n do $\mathbf{k}$ -mesh $n \times n \times n$, para o sólido CeO_2 .

Fonte: Autoria própria.

a energia de corte de 300 a 1000 eV, em intervalos de 100 eV. Os resultados obtidos para as propriedades estão na figura 5.

Pode-se observar que a energia e o parâmetro de rede convergem com o aumento da precisão do cálculo, que ocorre com o aumento da energia de corte e do $\mathbf{k}$ -mesh. Observa-se a necessidade de uma energia de corte alta (600 a 800 eV) para a obtenção do parâmetro de rede correto. Isso ocorre pois o parâmetro de rede é obtido através da minimização do tensor de estresse, que depende das derivadas segundas da energia total. Portanto é necessário que a energia total esteja próxima da convergência para que suas derivadas segundas e o parâmetro de rede também convirjam. Em concordância, na figura 5, observa-se que a convergência da energia relativa ocorre em energias de corte acima de 600 eV. Os valores negativos na energia relativa em função da E_{cut} se devem a correções na energia devido a truncagem da base que se tornam irrelevantes com o aumento da base.

Observa-se na figura 5 que as propriedades de energia relativa e parâmetro de rede convergem rapidamente para valores pequenos de $\mathbf{k}$ -mesh. A convergência em quantidades relativamente pequenas de pontos $\mathbf{k}$ se deve a características das interações iônicas na céria. Interações iônicas são localizadas e portanto não se alteram muito com as diferentes delocalizações pelas diferentes células unitárias, gerado por diferentes pontos $\mathbf{k}$. Isso faz com que primeira zona de Brillouin possa ser facilmente representada na integração com uma amostragem de poucos pontos $\mathbf{k}$. A rápida convergência também se deve a quantidade

de pontos $\mathbf{k}$ aumentar com n^3 . Os valores negativos da energia relativa em função do $\mathbf{k}$ -mesh se devem a amostragem de diferentes pontos para a integração, e apresentam um erro muito pequeno.

Baseado nos resultados dos testes de convergência, optou-se por realizar os cálculos minimização do tensor de estresse dos sistemas com a energia de corte de 800 eV para todos os sólidos. Para que os dados dos cálculos das estruturas dos sólidos pudessem ser utilizados em comparação entre os sólidos, foi utilizado a densidade de pontos $\mathbf{k}$. A densidade de pontos $\mathbf{k}$ é representada por um número escalar, l , e a partir dela pode-se obter um *mesh* de pontos $\mathbf{k}$ equivalentes entre células distintas, os termos n_i do $\mathbf{k}$ -mesh são definidos como $\max(1, l \times |\mathbf{b}_i + 0.5|)$, onde $\max(i, j)$ é o valor máximo entre i e j . Por exemplo, os dados de cálculo de minimização do tensor de estresse dos sólidos utilizaram $l = 30$, gerando par os sólidos CeO_2 , Ce_2O_3 , c-ZrO_2 e m-ZrO_2 , os $\mathbf{k}$ -mesh de $10 \times 10 \times 10$, $10 \times 10 \times 5$, $10 \times 10 \times 10$ e $6 \times 6 \times 6$, respectivamente. O estudo para dos pontos $\mathbf{k}$ para a superfície é apresentado junto dos parâmetros do modelo de *slab*, no capítulo de resultados e discussão (seção 3.2).

2.6 Técnicas de análise de sistemas atomísticos

2.6.1 Número de coordenação efetiva e distância média de ligações

Uma importante propriedade para entender as propriedades químicas e físicas de sistemas atomísticos é a quantidade de ligações/coordenações/interações que cada átomo faz. Em algumas sistemas moleculares como complexos metálicos, por exemplo $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$, o número de átomos que se coordenam ao Co é facilmente observado. Entretanto em sistemas com baixa simetria e agregados adsorvidos sobre superfícies, como em $\text{Zr}_n\text{CeO}_2(111)$, a análise visual do número de coordenações torna-se pouco confiável por ser uma análise pessoal do observador. Portanto, é necessário utilizar algoritmos para mensurar esse número, e desse modo utilizar resultados reprodutíveis e passíveis de comparação.^{86,87} Nesse estudo utilizou-se o algoritmo número de coordenação efetivas (*effective coordination number* – ECN),⁸⁸ desenvolvido por Juarez L. F. Da Silva e implementado pelo mestrando em um código na linguagem python.

O algoritmo ECN utiliza o conceito de coordenação efetiva, ou seja, ele atribui um peso P_{ij} , para mensurar quanto importante, ou efetiva, é coordenação entre quaisquer dois átomos i e j do sistema.¹⁰ O algoritmo utiliza os pesos P_{ij} para atribui ao átomo i uma quantidade total de coordenações efetivas,

$$\text{ECN}^i = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^M P_{ij}, \quad (2.16)$$

¹⁰ Um outro exemplo de função peso, é a média aritmética, onde a a função peso é igual a 1 e todos valores tem o mesmo peso.

Figura 6 – Exemplo de função peso P_{ij} , onde $(d_{av}^i + d_{av}^j)/2 = 2,5 \text{ \AA}$. Os pontos 1, 2, e 3 apresentam respectivamente as situações onde os átomos i e j estão coordenados a uma distancia menor, igual e maior que a media de suas coordenações.

Fonte: Autoria própria.

e uma distância média de ligações d_{av}^i , baseado nas distâncias d_{ij} entre átomos i e j ,

$$d_{av}^i(d_{ij}, P_{ij}) = \frac{\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^M d_{ij} P_{ij}}{\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^M P_{ij}} \quad (2.17)$$

A função peso P_{ij} utilizada foi

$$P_{ij}(d_{ij}, d_{av}^i, d_{av}^j) = \exp \left[1 - \left(\frac{d_{ij}}{(d_{av}^i + d_{av}^j)/2} \right)^6 \right] \quad (2.18)$$

que apresenta um comportamento de decaimento exponencial, apresentado na figura 6. O expoente 6 é incluído de maneira *ad hoc* para ajustar o decaimento da função e $(d_{av}^i + d_{av}^j)/2$ é a média das distâncias médias das ligações de i e j . O peso atribuído pela função varia de $e > P_{ij} > 0$, apresentando valores próximos de e para $d_{ij} \ll (d_{av}^i + d_{av}^j)/2$, valores próximos a 1 para $d_{ij} \approx (d_{av}^i + d_{av}^j)/2$ e valores próximos de 0 para $d_{ij} \gg (d_{av}^i + d_{av}^j)/2$. Portanto, para d_{ij} pequenos (átomos próximos) apresentam valores de são mais importantes na ponderação enquanto valores de d_{ij} grandes (átomos distantes) são pouco importantes. Valores de P_{ij} não são facilmente observados na condição $d_{ij} \ll (d_{av}^i + d_{av}^j)/2$, pois nesse caso o valor d_{av}^i e d_{av}^j diminuem devido a dependência com d_{ij} . Como d_{av}^i e P_{ij} dependem um do outro simultaneamente, a resolução é feita autoconsistentemente.

Para melhorar o entendimento dessa análise, seus resultados e limitações, realizou-se um estudo do ECN e do d_{av} nos seguintes sistemas:

- Cu nas estruturas: cúbica simples (cp-Cu); cúbica de face centrada (fcc-Cu); cúbica de corpo centrado (bcc-Cu); hexagonal compacta (hcp-Cu), onde utilizou-se $a_0 = 5 \text{ \AA}$.
- CeO_2 ;

Tabela 1 – Número de coordenações efetivas (ECN), número de primeiros e segundos vizinhos (n° PV e n° SV, respectivamente), distância média de ligação (d_{av}), distância até os primeiros e segundos vizinhos eles (d_{PV} e d_{SV} respectivamente) e diferença das distâncias entre eles (d_{PV-SV}). Selecionou-se $a_0 = 5 \text{ \AA}$ para as estruturas de Cu.

Sistema	ECN	n° PV	n° SV	d_{av}	d_{PV}	d_{SV}	d_{PV-SV}
cp–Cu	6,04	6	12	5,00	5,00	7,07	2,07
hcp–Cu	12,02	12	6	5,00	5,00	7,07	2,07
fcc–Cu	12,02	12	6	3,54	3,54	5,00	1,46
bcc–Cu	11,63	8	6	4,46	4,33	5,00	0,67
CeO ₂ –Ce	9,44	8	12	2,38	2,17	3,54	1,37
CeO ₂ –O	7,83	4	8	2,52	2,17	2,50	0,33
Ce ₂ O ₃ –Ce	7,54	7	12	2,49	2,41	2,73	0,32
Ce ₂ O ₃ – ^t O	6,33	4	6	2,50	2,41	2,88	0,47
Ce ₂ O ₃ – ^o O	5,86	6	10	2,80	2,73	3,15	0,42

- Ce₂O₃;

Os resultados estão apresentados na tabela 1, junto das distâncias e número de primeiros vizinhos (d_{PV} e n° PV respectivamente), de segundos vizinhos (d_{SV} e n° SV respectivamente) e da diferença das distâncias entre eles d_{PV-SV} . Vale destacar que em Ce₂O₃ existem dois sítios distintos de O, ^oO e ^tO. Devido as assimetrias de Ce₂O₃, para os cátions os primeiros vizinhos são considerados os ânions mais próximos e segundos vizinhos são considerados os cátions mais próximos, para os ânions os primeiros vizinhos são considerados os cátions mais próximos e os segundos vizinhos são considerados os ânions mais próximos.

A estrutura de Cu nas fases cp-Cu, fcc-Cu e hcp-Cu apresentam os resultado de ECN aproximadamente igual ao número de primeiros vizinhos e o d_{av} aproximadamente a da ligação com os primeiros vizinhos. Por exemplo, na fase cp-Cu os vizinhos mais próximos de cada átomo de Cu são seis a 5,00 Å, e os segundo vizinhos mais próximos são doze a 7,07 Å. Devido a distância até os primeiros vizinhos ser muito menor que a distância até os segundos vizinhos a coordenação com os segundos vizinhos é pouco relevante e o ECN é próximo do número de primeiros vizinhos. Na fase bcc-Cu os primeiros vizinhos estão a 4,33 Å diferente do d_{av} de (4,46 Å) e enquanto os primeiros vizinhos são oito e o ECN aponta 11,63 coordenações. Esse resultado diferente do resultados das outras fases do Cu se deve ao d_{PV-SV} , ser relativamente pequeno em bcc-Cu (0,67 Å), em relação as outras fases (que apresentam d_{PV-SV} igual ou maior que 1,46 Å). Para bcc-Cu são considerados frações de interações com os segundos vizinhos, Cu, que resulta nessa diferença do padrão dos resultados. Portanto para as estruturas de Cu observa-se que essa compactação (diminuição da diferença das distâncias entre os primeiros e segundos vizinhos) adiciona frações de coordenações aos átomos, o que faz sentido em metais, pois espera-se ligações metálicas

fracas com os segundos vizinhos.

O sistema de CeO_2 apresenta os O fazendo quatro coordenações com seus primeiros vizinhos Ce a uma distância de 2,17 Å enquanto os segundos vizinhos O estão a 2,50 Å. Nesse caso é considerado uma fração de interações com os segundos vizinhos que são ânions O^{-2} assim como os primeiros vizinhos que são Ce. O ECN do átomo de Ce apresenta o mesmo padrão, porém a fração das segundas coordenações é menor em relação as do O. Uma fração menor se deve a distância até os segundos vizinhos do Ce ser maior do que a distância até os segundos vizinhos do O (1,37 e 0,33). As mesmas observações são válidas em Ce_2O_3 para o Ce e ^tO , porém em menor intensidade, pois esse sistema é menos compactado. Para CeO_2 o efeito da consideração dos segundos vizinhos como coordenados faz com que o d_{av} esteja mais próximos da distância até os segundos vizinhos do que até os primeiros vizinhos, enquanto em Ce_2O_3 o efeito menor faz com que o d_{av} seja mais próximo da distância do primeiro vizinho. Essa quebra de padrão da análise em função das diferentes compactações, faz com que a consideração para a coordenação mude drasticamente de um sítio para o outro. Para os sítios distintos de O em Ce_2O_3 , o ECN apresentar a ordem oposta a ordem de quantidade de primeiros vizinhos: ^oO e ^tO apresentam respectivamente seis e quatro primeiros vizinhos Ce, porém seus ECN são de 5,86 e 6,33, respectivamente.

Em conclusão o ECN é uma ferramenta necessária para tornar análises geométricas menos pessoais e funciona bem para sistemas pouco compactados. Porém apresenta limitação para comparar sistemas compactados e pouco compactos, portanto seus resultados devem ser analisados com cuidado.

2.6.2 Carga de Bader

Um dos conceitos indispensáveis para o entendimento atomístico do sistema é a carga de cada átomo, e para isso utilizou-se as cargas efetivas de Bader. A carga de Bader^{89,90} de um átomo é definida como a carga dos elétrons dentro de um volume topologicamente definido como o átomo, obtidas através da integração da carga da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ nesse volume. A carga efetiva de Bader é a soma da carga positiva dos núcleos com a carga de Bader. A definição topológica do volume do átomo é a região dentro da superfície onde o gradiente de $\rho(\mathbf{r})$ é zero na direção perpendicular a superfície. Análises de carga de Bader foram realizadas com o pacote computacional bader versão 0.95,⁹⁰ disponível gratuitamente [aqui](#).

A metodologia para obter as cargas de Bader é apresentada na figura 7 representa os passos para obter as cargas de Bader em uma molécula planar (ácido salicílico), por questão de simplificação da representação 2D:

- Utiliza-se a densidade eletrônica ρ do sistema atomístico, figura 7a;

Figura 7 – Esquema dos passos para se obter as cargas de Bader para uma molécula.

Adaptado graficamente e esteticamente de figura do manual do programa AIM-UC,⁹¹ disponível [aqui](#).

- Delimita-se a região dos átomos, através de uma superfície de densidade mínima ρ_{min} , figura 7b;
- Calcula-se o gradiente da densidade eletrônica e separa-se o espaço com superfícies onde a derivada é zero na direção perpendicular a superfície ($\nabla\rho_{\perp S} = 0$), que são concavidades que apresentam um átomo dentro, figura 7c;
- Atribui-se o espaço dentro de concavidade ao átomo, a integral da densidade dentro da volume atômico (quantidade de elétrons) é a carga de Bader e a sua soma com carga do núcleo é a carga efetiva de Bader, figura 7d.

As análises de carga de Bader foram realizadas com E_{cut} igual a 450 eV e **k-mesh** de $l = 30$ para os sólidos e com ponto Γ para as superfícies. Porém, as cargas de Bader dependem fortemente do *mesh* da densidade eletrônica analisada, que no VASP é o *mesh* NG(X,Y,Z)F, um *mesh* automaticamente gerado para realizar transformada de Fourier da densidade eletrônica, e que mantem a mesma precisão para sistemas de diferentes células unitárias.

Por isso verificou-se a convergência das cargas com o tamanho do *mesh* para o sólidos CeO₂, utilizando valores *mesh* iguais a múltiplos de inteiros m do *mesh* NG(X,Y,Z)F, apresentado na figura 8. Observa-se que com o aumento de m , o valor da carga de Bader de cada átomo converge, pois melhora-se a descrição da densidade eletrônica, por consequência a descrição da fronteira entre os átomos e da carga de Bader deles. A convergência ocorre próximo de $m = 3$, onde observa-se o erro de 0,5 e 1,0 % das cargas em CeO₂ e ZrO₂, em relação aos valores mais precisos ($m = 8$). Por isso utilizou-se um *mesh* NG(X,Y,Z)F três vezes maior que o recomendado para todos os sistemas.

2.6.3 Densidade de estados e estrutura de bandas

A densidade de estados (*density of states* – DOS) é a função que associa a quantidade de estados (orbitais de KS) existentes no sistema para cada valor de energia e por célula

unitária.¹¹ A DOS indica por exemplo onde existem bandas (regiões de energia estados) ou *gaps* (regiões de energia sem estados). Através da análise da densidade de estados local (*local density of states* – LDOS) é possível caracterizar a composição dos estados dentro das esferas de projeção do método PAW (seção 2.4). Por exemplo a análise de LDOS do CeO₂ apresenta a densidade local de estados Xs , Xp , Xd e Xf ($X = \text{Ce}, \text{O}$). Fora das esferas não existem orbitais atômicos projetados, por isso não é possível decompor a DOS e o raio das esferas é definido pelos projetores utilizados no cálculo. A diferença da DOS total pela soma das LDOS é a DOS intersticial (DOS int), que fornece uma perspectiva da DOS de estados com maior caráter de deslocalizado que ficam entre os átomos, na região intersticial as esferas de projeção.

Para o cálculo da análise de DOS e LDOS foi utilizado um $\mathbf{k}$ -*mesh* de $15 \times 15 \times 15$ para o sólido CeO₂ e equivalente densidade de pontos- $\mathbf{k}$ para os outros sólidos, na superfície foi utilizado o ponto Γ . O número de pontos- $\mathbf{k}$ em relação aos outros cálculos é elevado para os cálculos de DOS, devido a necessidade de ter uma grande quantidade de pontos- $\mathbf{k}$, e consequentemente de estados, para realizar a amostragem da energia e composição dos estados. A energia de corte utilizada foi 450 eV, que apresenta um erro pequeno na exatidão da energia, em relação a energia convergida, entretanto como análise não depende de derivadas da energia total o erro se torna pouco relevante para os dados da análise.

A estrutura de banda indica os níveis de energia onde é possível encontrar elétrons pra alguns pontos- $\mathbf{k}$. Normalmente interessa-se nos pontos- $\mathbf{k}$ de maior simetria e perto do *band gap*. O *gap* é a diferença de energia entre o mínimo da banda de condução (*conduction band minimum* - CBM), estado desocupado, e o máximo da banda de valência (*valence band maximum* - VBM), estado ocupado. A energia dos estados de CBM e VBM pode ser obtida tanto pelo calculo da estrutura de bandas quanto pelo cálculo da DOS, porém o ponto- $\mathbf{k}$ que origina os estados de CBM e VBM só pode ser obtido com estrutura de bandas. Dessa maneira essa análise indica se o *gap* é direto ou indireto. Os cálculos das

¹¹ Uma introdução da análises de DOS para químicos pode ser encontrada, de forma didática e com vários exemplos, no artigo de Hoffmann, referência 92.

Figura 8 – Valores de carga efetiva de Bader dos cátions dos sólidos CeO₂ e ZrO₂ em função do *mesh* NG(X,Y,Z)F multiplicado por m .

Fonte: Autoria própria.

estruturas de banda não introduzem muitas informações novas o projeto e foram realizados para aperfeiçoamento e entendimento da metodologia por parte do mestrando.

Calculou-se a estrutura de bandas utilizando a densidade eletrônica de cálculos de DOS por que apresenta densidade bem descrita devido o *k-mesh* mais elevado. Os pontos-*k* foram selecionados em linhas que conectam os pontos de mais alta simetria da primeira zona de Brillouin. As linhas entre cada ponto-*k* de alta simetria contém 60 pontos-*k* igualmente espaçados. Na representação gráfica da estrutura de bandas, os eixos das abscissas apresentam os pontos-*k* espaçados em função da distancia percorrida do espaço recíproco pela linha até sua posição. Para a construção das bandas, foi utilizado a notação dos pontos-*k* de alta simetria conforme a referência 93.

2.7 Programas auxiliares utilizados

Além dos programas anteriores mencionadas, como VASP (seção 2.5), ECN (subseção 2.6.1) e bader (subseção 2.6.2), também foram utilizados programas para a elaboração da dissertação, criação e edição de figuras, são eles:

- As imagens de sistemas atômicos e as imagens de diferença de densidade eletrônica 2D e 3D foram geradas com o software *Visualization for Electronic and STructural Analysis* (VESTA) versão 3.4.0, disponível gratuitamente [aqui](#).
- Os gráficos de de densidades de estado, estruturas de bandas, e a figura 6 foram gerados utilizando o software *G Raphing, Advanced Computation and Exploration of data* (Grace) versão 5.1.25. disponível gratuitamente [aqui](#).
- Edições gráficas de imagens e montagens de figuras foram realizadas no software *GNU Image Manipulation Program* (GIMP) versão 2.8.18, disponível gratuitamente [aqui](#).
- Esse documento foi escrito em $\text{\LaTeX}$ e compilado com pdfTeX versão 3.14159265-2.6-1.40.16, disponível gratuitamente [aqui](#).
- O template “modelo para teses e dissertações em $\text{\LaTeX}$ utilizando a classe USPSC” na versão 1.2, disponível [aqui](#), foi utilizado como base para o documento.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Estudo dos sólidos: CeO_2 , Ce_2O_3 , m-ZrO_2 e c-ZrO_2

3.1.1 Estruturas cristalinas

A figura 9 apresenta as estruturas cristalinas dos sólidos CeO_2 , Ce_2O_3 , c-ZrO_2 e m-ZrO_2 , em suas células convencionais. O sólido de óxido de cério IV, CeO_2 , cristaliza no sistema cúbico de face centrada e grupo espacial $Fm\bar{3}m$, estrutura tipo fluorita. Nesse sólido os Ce apresentam o estado de oxidação +4, configuração eletrônica $[\text{Xe}] 4f^0$ e oito ligações com O orientadas em geometria cúbica. Os O apresentam configuração eletrônica $[\text{He}] 2s^2 2p^6$, estado de oxidação -2 e quatro ligações com Ce em orientação geométrica tetraédrica. O sólido de óxido de cério III, Ce_2O_3 , apresenta sistema cristalino hexagonal e grupo espacial $P\bar{3}m1$. Neste sólido os Ce, no estado de oxidação +3 e configuração eletrônica $[\text{Xe}] 4f^1$, apresentam sete ligações com O orientadas em geometria distorcida de prisma trigonal monoencapuzada na face quadrada.¹ Existem dois sítios de O de configuração eletrônica e estado de oxidação iguais aos O em CeO_2 , um sítio no centro da célula convencional formando quatro ligações com Ce orientadas em geometria tetraédrica distorcida (^tO), e outro sítio nos vértices da célula convencional, formando seis ligações orientadas em geometria octaédrica levemente distorcida (^oO). Dentro da célula unitária existem dois átomos de Ce, cada um com um elétron desemparelhado em estados $\text{Ce } f$, que podem assumir as configurações de spins alinhados (ferromagnético - FM) e spins desalinhados (antiferromagnéticos - AFM). Experimentalmente não se sabe qual é o mais estável, portanto ambos foram estudados.

A zircônia monoclinica, m-ZrO_2 , apresenta os Zr no estado de oxidação 4+, com configuração eletrônica $[\text{Ar}] 4d^0$ e formando sete com ligações O orientados em geometria de prisma trigonal monoencapuzado na face quadrada, assim como o Ce^{3+} em Ce_2O_3 . São observados dois sítios de O distintos e mesma configuração eletrônica dos O nos óxidos de cério, um sítio apresenta três ligações orientadas em geometria trigonal planar (^pO), enquanto o outro sítio apresenta quatro ligações orientadas em uma geometria tetraédrica distorcida (^tO). A fase cubica da zircônia pura, c-ZrO_2 , é observada por volta de 2300 K,⁹⁴ mas pode ser obtido a temperatura ambiente através da dopagem do material com ítrio. Esse material apresenta a mesma estrutura tipo fluorita do CeO_2 , por isso foi estudado para que seja possível realizar comparações com entre Ce e Zr em ambientes químicos semelhantes.

¹ Do inglês: *monocapped trigonal prism*.

Figura 9 – Célula convencional e grupo espacial dos sólidos estudados. Os Ce^{4+} , Ce^{3+} , Zr^{4+} e O^{2-} são representados amarelo, verde, azul e vermelho, respectivamente.

3.1.2 Parâmetros de rede

Os parâmetros de rede dos sólidos simulados são apresentados tabela 2. Observa-se que o PBE+U em relação ao PBE tende a aumentar o parâmetro de rede dos óxidos de cério.⁹⁵ Por exemplo, no sólido CeO_2 a utilização do termo de Hubbard aumenta o parâmetro a_0 em 0,4 %, aumentando o erro do parâmetro de rede em relação ao experimental de 1,1 para 1,5 %. O mesmo efeito é observado em Ce_2O_3 , mas em maior intensidade, por exemplo, o parâmetro de rede do c_0 do Ce_2O_3 calculado com PBE é levemente superestimado por 0,6 % em relação ao experimental, o DFT+U aumenta o parâmetro em 1,4 %, aumentando o erro em relação ao experimental para 2,0 %. Em contrapartida, o PBE subestima o parâmetro a_0 do Ce_2O_3 por -1,2 %, nesse caso o PBE+U ao aumentar o parâmetro em 1,7 % faz com que o valor mais próximo do experimental, com uma superestimação de apenas 0,5 %. Isso pode ocorrer devido à maior localização dos estados Cef gerada pelo funcional PBE+U (será abordada na próxima seção), que aumenta a repulsão eletrônica com os ânions O^{2-} , aumentando levemente as ligações Ce–O e os parâmetros de rede. O maior erro do parâmetro de rede calculado é próximo de 2 % para c_0 de Ce_2O_3 com o funcional PBE+U, um erro próximo ao erro médio dos outros funcionais GGA.⁷⁵

Observa-se que os valores experimentais e calculados do parâmetro de rede dos sólido $c\text{-ZrO}_2$ são menores que os do sólido CeO_2 . Essa diferença se deve ao menor raio iônico da espécie Zr^{4+} (0,84 Å) ser menor que o raio iônico da espécie Ce^{4+} (0,97 Å).²⁹ Para ambos os sólidos $c\text{-ZrO}_2$ e $m\text{-ZrO}_2$ os parâmetros obtidos com o PBE entra em concordância com os valores experimentais. Conforme esperado para funcionais GGA⁷⁵ observa-se que o PBE superestima dos parâmetros de rede calculados para $m\text{-ZrO}_2$, entre 0,8 (para b_0) e 1,3 % (c_0). Entretanto, para a_0 de $c\text{-ZrO}_2$, observa-se que o PBE subestima levemente os valores experimentais em -0,2 %.

3.1.3 Energia de coesão

A magnitude das interações entre os cátions Ce^{3+} , Ce^{4+} e Zr^{4+} com os ânions O^{2-} dos sólidos pode ser investigada através da energia de coesão por cátion, E_{coh} , obtida como

$$E_{coh} = \frac{E_{tot}^{sólido} - \sum_{átomo} E_{tot}^{átomo}}{X} \quad (3.1)$$

onde $E_{tot}^{sólido}$ e $E_{tot}^{átomo}$ são a energia total do sólido e do átomo, respectivamente, enquanto X é a quantidade de cátions no sólido. Na tabela 2 são apresentados os resultados de energia de coesão por cátion. Observa-se que a ordem de E_{coh} é dada por $Ce^{3+}(Ce_2O_3) > Ce^{4+}(CeO_2) > Zr^{4+}(c/m\text{-}ZrO_2)$. A ordem da E_{coh} $Ce^{3+} > Ce^{4+}$ pode ser explicada pela magnitude das cargas formais dos cátions, ou seja, os cátions de carga de maior magnitude formam interações mais fortes com os ânions O^{2-} . Entretanto, observa-se que a ordem dos cátions que fazem as coordenações mais fortes é a mesma que corresponde a ordem do menor raio iônico,²⁹ indicando que as ligações mais curtas entre os cátions e O^{2-} são mais estabilizantes.

Com o funcional PBE observa-se o Ce_2O_3 FM é 50 meV mais estável do que AFM, porém esse valor não é confiável devido a esse funcional não descrever corretamente o material, em especial erros associados a energia e localização dos estados $Ce f$ (como será apresentado na próxima seção). As E_{coh} calculadas com a metodologia PBE+U para Ce_2O_3 AFM e FM diferem por 2 meV. Porém, não é possível indicar qual dos estados é termodinamicamente mais estável, devido a metodologia não ser tão exata a ponto de medir diferenças tão pequenas de energia. A metodologia não ser exata se deve ao erro associado a utilização do funcional PBE+U como aproximação para o funcional universal. Em concordância com os dados experimentais, o funcional PBE indica que o $m\text{-}ZrO_2$ é mais estável que o $c\text{-}ZrO_2$ por uma diferença relativamente pequena, 0,21 eV.

Tabela 2 – Parâmetros de rede calculados dos sólidos estudados, junto dos respectivos erros percentuais em relação aos valores experimentais^{96–99} entre parenteses, e as energias de coesão por cátion, calculada para os sólidos.

Sólido	Método	a_0 (Å)	b_0 (Å)	c_0 (Å)	β (°)	E_{coh} (eV)
CeO_2	PBE+U	5,49 (1,5)				−19,83
	PBE	5,47 (1,1)				−20,98
Ce_2O_3 (AFM)	PBE+U	3,91 (0,5)		6,18 (2,0)		−17,16
	PBE	3,85 (−1,2)		6,09 (0,6)		−17,28
Ce_2O_3 (FM)	PBE+U	3,91 (0,5)		6,18 (2,0)		−17,16
	PBE	3,84 (−1,3)		6,07 (0,2)		−17,33
$c\text{-}ZrO_2$	PBE	5,12 (−0,2)				−22,47
$m\text{-}ZrO_2$	PBE	5,19 (1,0)	5,25 (0,8)	5,38 (1,3)	99,7 (0,5)	−22,68

3.1.4 Densidade de estados e estrutura de bandas

Observa-se que a banda de valência do sólido CeO_2 apresenta forte composição dos estados $O\ p$, enquanto a banda de condução apresenta alta composição de estados $Ce\ f$, entretanto ambas as bandas apresentam pequenas contribuições do outro estado. É possível observar que a largura da banda de condução é muito menor que a largura da banda de valência. Isso ocorre porque os estados $O\ p$ apresentam maior sobreposição entre si, em comparação com os estados $Ce\ f$, que se sobrepõem menos pelas longas distâncias entre os Ce. Observa-se na figura 10a que a densidade de estados intersticial (DOS int) está fortemente presente na banda de valência, mas não na banda de condução. Isso ocorre porque a densidade dos estados $O\ p$ na banda de valência fica parcialmente fora do raio de Wigner–Seitz do O (0,82 Å), consequentemente, parte da DOS desse estado não é somada a LDOS $O\ p$, tornando-se DOS int. Esse comportamento não é observado tão pronunciadamente na banda de condução, porque os estados $Ce\ f$ ficam, em maior parte, dentro do raio de Wigner–Seitz do átomo de Ce (1,32 Å).

A densidade de estados (DOS) e a densidade de estados locais (LDOS), ² dos sólidos CeO_2 são apresentadas na figura 10a. Observa-se que o funcional PBE apresenta um *gap* de 1,85 eV, subestimando o valor experimental de 2,4 eV, o que é uma característica comum aos funcionais GGA como o PBE. Isso se deve a devido a descontinuidade do potencial de troca e correlação e ao mal cancelamento da autointeração de repulsão dos elétrons em estados $Ce\ f$, devido ao alto momento angular. A auto interação que gera um aumento na energia dos estados $Ce\ f$ ocupados em relação aos não ocupados. Com a adição do termo de Hubbard, PBE+U, o *gap* calculado é 2,26 eV, mais próximo ao valor experimental. Isso ocorre porque as bandas de valência e condução são formados majoritariamente por estados $Ce\ f$, que com o funcional PBE+U, não apresentam autointeração e são submetidas ao potencial on-site U_{eff} , que corrige as energias das bandas.

A DOS e LDOS do sólido Ce_2O_3 calculada com os funcionais PBE e PBE+U estão na figura 10b. Nos cálculos utilizando PBE+U observa-se um sistema isolante, com duas bandas de valência: e a de menor energia com muitos estados $O\ p$ e pouca composição de estados $Ce\ f$ delocalizados e a de maior energia com estados $Ce\ f$ localizados. A banda de condução é composta em maior parte por estados $Ce\ f$ e $Ce\ d$ totalmente desocupados. Nos cálculos utilizando o funcional PBE observa-se um banda de valência composta majoritariamente por estados $O\ p$, semelhante a calculada com PBE+U. Entretanto, com o metodologia PBE+U observa-se *gap* entre a banda $Ce\ f$ e a banda de condução, enquanto com PBE não é observado um *gap* e a condução parcialmente preenchida é composta predominantemente por estados $Ce\ f$ delocalizados. Portanto a metodologia PBE prevê erroneamente Ce_2O_3 como um condutor enquanto PBE+U corretamente prevê um material isolante. Também observa-se que o PBE+U apresenta a descrição certa de estados $Ce\ f$

² Ambas as análises de DOS e LDOS são apresentadas na seção 2.6.3

Figura 10 – DOS e LDOS dos sólido CeO_2 (a) e Ce_2O_3 ferromagnético e antiferromagnético (b) calculadas com os funcionais PBE e PBE+U. O nível de Fermi foi deslocado para a energia 0,0 eV. DOS e LDOS do Ce_2O_3 com spin *up* e *down* são representado em valores positivos e negativos, respectivamente.

Fonte: Autoria própria.

ocupados, que são localizados, enquanto o PBE prevê estados $Ce f$ delocalizados. Vale ressaltar que a DOS do Ce_2O_3 calculada com o funcional PBE apresenta fortes oscilações próximas ao nível de Fermi, porque o cálculo foi realizado utilizando um *k-mesh* (ver seção

Figura 11 – DOS e LDOS dos sólidos $c-ZrO_2$ e $m-ZrO_2$. O nível de Fermi é indicado pela linha pontilhada e foi deslocado para a energia 0,0 eV.

Fonte: Autoria própria.

2.5.2) e *gaussian smearing*³ apropriado para um sistema isolante e não para o sistema metálico obtido.

As DOS e as estruturas de banda dos sólidos de ZrO_2 são apresentadas na figura 11. Pode-se observar que a banda de valência é predominantemente formada por estados $O p$, com uma pequena contribuição de estados $Zr d$, e densidade de estados intersticiais. De maneira oposta, a banda de condução é formada em maior parte por estados $Zr d$, com pequenas contribuições de estados $O p$. Conforme esperado para um composto fortemente iônico, os estados de mais alta energia ocupados se encontram no ânion enquanto os estados desocupados de menor energia se encontram no cátion. Em $c-ZrO_2$ os estados $Zr d$ dividem-se em duas bandas de condução, o que não ocorre em $m-ZrO_2$. Isso se deve ao campo cristalino gerado pelos O^{2-} sobre os Zr ser de alta simetria em $c-ZrO_2$, cúbico. Isso faz que a repulsão de estados $Zr d$ que se projetam na direção dos O^{2-} (d_{xy} , d_{yz} e d_{xz}) sejam muito próximas umas das outras e maiores que a energia de outros estados $Zr d$ que se projetam em direções afastadas dos O^{2-} (d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$). Enquanto em $m-ZrO_2$ o ordenamento de O^{2-} de baixa simetria ao redor do Zr distorce seus estados d numa ampla gama de energias, formando uma única banda.

Com o objetivo de compreender a metodologia e aprender a utilizar o código VASP

³ O *gaussian smearing* é um parâmetro (variância de uma distribuição gaussiana) necessário para criação de uma curva contínua e suave de DOS e LDOS a partir das energias dos orbitais de Kohn–Sham obtidos durante o cálculo, que formam uma função discreta.

Figura 12 – Estrutura de bandas dos sólido CeO_2 , $c-ZrO_2$ e $m-ZrO_2$. O nível de Fermi for artificialmente posicionados na energia de 0 eV. A nomenclatura utilizada para os pontos de alta simetria na primeira zona de Brillouin segue a referência 93.

Fonte: Autoria própria.

foi calculada a estrutura de bandas dos sólidos de CeO_2 , $c-ZrO_2$ e $m-ZrO_2$, apresentado nas figuras 12. Observa-se que todos os sólidos analisados apresentam *gaps* indiretos, ou seja, a transição eletrônica de menor energia que ocorre entre o VBM e o CBM, estão em pontos- $\mathbf{k}$ distintos. No sólido CeO_2 , o VBM se encontra em um ponto- $\mathbf{k}$ entre Γ -K e o CBM que está sobre o ponto- $\mathbf{k}$ L. Observa-se uma quantidade maior de bandas para o sólido $m-ZrO_2$ do que no sólido $c-ZrO_2$. Isso ocorre pois são necessários oito O e quatro Zr na célula primitiva de $m-ZrO_2$, enquanto são necessários apenas dois O e um Zr na célula primitiva de $c-ZrO_2$.

3.1.5 Estado de oxidação e raio atômico

O número efetivo de coordenação (ECN) e da distância média de ligação (d_{av}) para os átomos dos sólidos estudados são apresentados na tabela 3.4. O valor de ECN dos átomos de Ce nos sólidos CeO_2 e Ce_2O_3 , respectivamente 9,44 e 7,54, não acertam precisamente o número de ligações com os ânions O^{2-} , visualmente observado (respectivamente 8 e 7), mas acerta a ordem de quem apresenta maior número de ligações. Em contrapartida, os diferentes sítios de O^{2-} no sólido Ce_2O_3 , oO e tO , apresentam ECN na ordem inversa de maior número de ligações com Ce^{3+} . Isso se deve as diferenças das proximidades dos

⁴ O algoritmo da análise ECN é apresentado na seção 2.6.1.

primeiros com os segundos vizinhos, que torna as estruturas de CeO_2 e Ce_2O_3 muito compactas e incluem a coordenação com os segundos vizinhos (como apresentado na subseção 2.6.1). O d_{av} do Ce^{4+} do sólido CeO_2 , é menor que o raio do Ce^{3+} do sólido Ce_2O_3 , entrando em concordância com os dados de raio iônicos de Ce^{4+} e Ce^{3+} , 0,97 e 1,14 Å respectivamente.²⁹

O ECN dos átomos dos sólidos CeO_2 e $c-ZrO_2$ são iguais, pois eles apresentam a mesma geometria. Entretanto, as distâncias médias de ligações são diferentes e apresentam maiores valores para os átomos em CeO_2 , pois o raio iônico Ce^{4+} é maior que do Zr^{4+} , respectivamente 0,97 e 0,84 Å.²⁹ O número efetivo de coordenações dos cátions em $m-ZrO_2$ e Ce_2O_3 é próximo, respectivamente 7,77 e 7,54, devido a geometria das ligações desses átomos serem iguais. Entretanto, o d_{av} apresenta desses cátions são respectivamente, 2,49 e 2,22 Å, devido aos raios iônicos do Zr^{4+} serem menores que dos Ce^{3+} , respectivamente 0,84 e 0,97 Å.

As propriedades geométricas dos sólidos CeO_2 e Ce_2O_3 variam menos de 1 % quando calculadas com PBE e PBE+U, tabela 3. Isso ocorre porque a diferença dessas metodologias se concentra nos termos energéticos e na ocupação dos estados Cef , afetando pouco a geometria. Os funcionais indicam diferenças pequenas nas ocupações dos estados Cef , que geram pequenos aumentos nas distâncias de ligação Ce-O, principalmente no sólido Ce_2O_3 , pois o estado Cef é mais ocupado que em CeO_2 . Observa-se que as simulação FM e AFM com a metodologia PBE mudaram muito pouco as distâncias médias de ligações (0,9 % em média) e o número de coordenações efetivas (0,8 % em média) do sólido Ce_2O_3 . Provavelmente a grande distância entre os átomos de Ce, (3,80 Å) faz com que as interações entre elétrons em estados Cef sejam muito fracas, e desse modo as estruturas FM e AFM apresentam geometrias parecidas.

Os valores das cargas efetivas de Bader dos átomos dos sólidos estudados, são apresentados na tabela 3. Conforme esperado para sólidos iônicos, observa-se valores positivos de carga de Bader para os cátions, como Ce^{3+} , Ce^{4+} e Zr^{4+} , assim como cargas negativas para os oxigênios aniônicos. Em concordância com os estados de oxidação, as cargas de Bader indicam que os Ce^{4+} em CeO_2 estão mais oxidados ($Q_{eff}^B = +2,40 e$) que os Ce^{3+} em Ce_2O_3 ($Q_{eff}^B = +2,04 e$).

Como as estruturas cristalinas de $c-ZrO_2$ e CeO_2 são idênticas pode-se comparar, diretamente, a carga desses átomos. Seria esperado, devido a maior eletronegatividade de Pauling (χ) do átomo de Zr ($\chi = 1,3$) em relação ao Ce ($\chi = 1,1$), que Zr apresenta-se na menor carga de Bader que Ce, pois Zr tem maior afinidade por elétrons do que Ce. Em oposição ao esperado, observa-se que os átomos de Zr em $c-ZrO_2$ estão mais oxidados que os átomos de Ce em CeO_2 (Q_{eff}^B de +2,61 e +2,40 e , respectivamente). Isso se deve a eletronegatividade ser calculada considerando átomos neutros, e não corresponde as propriedades dos átomos altamente oxidados. Para entender as cargas desses cátions

Tabela 3 – Propriedades dos sólidos simulados com os funcionais PBE e PBE+U: número de coordenações efetivas (ECN), distâncias médias das ligações (d_{av}) e cargas efetivas de Bader (Q_{eff}^B). São apresentadas as propriedades das duas possíveis soluções para Ce_2O_3 , ferromagnético (FM) e anti-ferromagnético (AFM).

Sólido	Átomo	ECN		d_{av} (Å)		$Q_{\text{eff}}^B(e)$	
		PBE+U	PBE	PBE+U	PBE	PBE+U	PBE
CeO_2	Ce	9,44	9,44	2,36	2,37	+2,40	+2,31
	O	7,83	7,83	2,52	2,51	-1,20	-1,15
Ce_2O_3 (AFM)	Ce	7,54	7,53	2,49	2,45	+2,04	+1,98
	$^{\circ}O$	5,86	5,73	2,80	2,75	-1,41	-1,37
	tO	6,33	6,37	2,50	2,45	-1,34	-1,30
Ce_2O_3 (FM)	Ce	7,54	7,55	2,49	2,44	+2,04	+1,98
	$^{\circ}O$	5,86	5,85	2,80	2,74	-1,41	-1,37
	tO	6,33	6,36	2,50	2,50	-1,34	-1,29
$c-ZrO_2$	Zr		9,44		2,22		+2,61
	O		7,83		2,35		-1,30
$m-ZrO_2$	Zr		7,77		2,15		+2,58
	pO		4,08		2,17		-1,26
	tO		5,60		2,33		-1,32

pode-se observar a quarta energia de ionização, ou seja, energia para remover um elétron de Ce^{3+} e Zr^{3+} (respectivamente 36,76 e 34,34 eV).¹⁰⁰ Que entra em concordância com as cargas efetivas de Bader e indica que quando ambos os átomos estão muito oxidados é mais fácil remover densidade eletrônica do Zr do que Ce.

Apesar de todos os átomos de oxigênio apresentarem o mesmo estado formal de oxidação, -2, o ambiente químico ao redor de cada sítio distinto de O faz com que as cargas de Bader desse átomos sejam diferentes. Pode-se observar que a carga dos átomos de oxigênio tO e $^{\circ}O$ do sólido Ce_2O_3 (respectivamente $Q_{\text{eff}}^B = -1,41 e$ e $Q_{\text{eff}}^B = -1,34 e$) são substancialmente menores que as cargas dos átomos O do sólido CeO_2 ($Q_{\text{eff}}^B = -1,20 e$), por estarem ligados a um cátion menos oxidado. Através das cargas de Bader observa-se claramente a diferença dos sítios de oxigênio do mesmo sólido. No sólido Ce_2O_3 , os oxigênios $^{\circ}O$ ($Q_{\text{eff}}^B = -1,41 e$) que fazem seis ligações apresentam menor carga que os oxigênios tO ($Q_{\text{eff}}^B = -1,34 e$) que fazem apenas três. O mesmo é observado no sólido $m-ZrO_2$, onde pO apresenta maior carga ($Q_{\text{eff}}^B = -1,26 e$) e faz três ligações, enquanto os tO fazem quatro ligações e portanto apresentam menor carga ($Q_{\text{eff}}^B = -1,32 e$). O mesmo caso ocorre na fase $m-ZrO_2$, os átomos de oxigênio dos sítios pO e tO apresentam cargas levemente distintas, devido à quantidade de ligações dos átomos.

Comparando as cargas de Bader dos Ce para as duas metodologias, PBE e PBE+U, observa-se que PBE gera valores mais baixos em ambos os sólidos CeO_2 e Ce_2O_3 , tabela 3. Isso se deve a menor ocupação dos estados $Ce f$, pelo PBE+U, que ocorre devido ao

aumento da energia desses estados, devido à adição do termo de Hubbard. A pequena variação de elétrons que diminui nos cátions átomos de Ce aumenta nos ânions, O, gerando cátions e ânions de maior magnitude, ou seja o termo de Hubbard aumenta levemente o caráter iônico do sólido.

3.2 Estudo de superfícies baseadas em $\text{CeO}_2(111)$

O modelo de *slab* é largamente utilizado para simular superfícies, onde explora-se a simetria translacional dos sólidos, para construir uma superfície. Com o modelo de *slab* simulou-se uma superfície $\text{CeO}_2(111)$, figura 13, como sendo uma fatia do sólido, que devido sua simetria translacional é infinita no plano (xy). Essa fatia contém várias camadas de átomos (ou *layers*) empilhadas na direção z ortogonal ao plano xy , que é separada de outras fatias idênticas acima e abaixo dela por uma região de vácuo (simetria translacional na direção z). Por isso, o modelo se aproxima de uma superfície real com o aumento dos parâmetros quantidade de camadas de átomos e tamanho da camada de vácuo. Essa seção apresenta os testes de convergência de algumas propriedades da superfície de acordo com parâmetros do modelo *slab* e parâmetros computacionais.

A superfície $\text{CeO}_2(111)$ apresenta camadas com um único tipo de átomo, na proporção de uma camada de Ce para duas camadas de O, podendo ser empilhadas como repetições de O–Ce–O ou O–O–Ce (idêntico a Ce–O–O por simetria) onde cada átomo simboliza uma camada. Nas terminações Ce–O–O e O–Ce–O, são quebradas respectivamente quatro e duas ligações Ce–O de cada lado do *slab*. Apenas a terminação O–Ce–O foi estudada, por ser mais estável que a terminação Ce–O–O.

Os testes de convergência são apresentados na tabela 4, onde as propriedades estudadas foram: a função trabalho, a energia superficial e a relaxação geométrica, enquanto os parâmetros verificados foram: a quantidade camadas de átomos no *slab* e a quantidade de pontos- $\mathbf{k}$ nas direções do plano xy . O estudo da quantidade de camadas foi realizado para uma célula primitiva da superfície, célula unitária 1×1 , ou seja, a célula que menor área e que mantém a periodicidade da superfície $\text{CeO}_2(111)$, e por isso apresentar o menor custo computacional possível. Os testes para a pontos- $\mathbf{k}$ foram realizados para as superfícies de célula unitária 1×1 e 3×3 (que apresenta três células primitivas em cada direção horizontal da superfície). Não foi realizado o teste de convergência das propriedades em função da espessura da camada de vácuo, pois posteriormente a adição átomos de Zr sobre a superfície, tornaria o teste inútil. Alternativamente, utilizou-se um vácuo de espessura de 12 Å, que é adequadamente grande em relação a outros trabalhos da literatura.

Os valores de energia de superfície, σ , foram obtidos através da equação

$$\sigma = \frac{E_{slab}^m - m \times E_{\text{CeO}_2}}{2 \times A}, \quad (3.2)$$

onde E_{slab}^m é a energia de coesão do *slab* de área superficial A com m fórmulas unitárias de

Figura 13 – Modelo de *slab* da superfície $\text{CeO}_2(111)$ limpa de célula unitária 3×3 , com nove camadas de átomos e utilizando o ponto Γ como ponto- $\mathbf{k}$. As relaxações das distâncias entre camadas e cargas de Bader dos átomos são indicadas.

Fonte: Autoria própria.

CeO_2 , e E_{CeO_2} é a energia de coesão do sólido de CeO_2 . O número 2 na equação 3.2 se deve ao modelo *slab* criar duas superfícies, uma de cada lado da fatia. Observa-se na tabela 4 que os valores teóricos de σ , entre 0,45 e 0,81 J/mer², subestimam os valores experimentais, entre 1,16 e 1,2 J/mer², de 30 a 60 %. Isso pode decorrer da composição da superfície das partículas de CeO_2 utilizadas para realizar as medições experimentais de σ , de apresentarem tamanho entre 3 e 10 nm. De acordo com Wang et al.,¹⁰⁷ partículas de CeO_2 com esse tamanho apresentam não apenas a superfície $\text{CeO}_2(111)$ mas também $\text{CeO}_2(100)$. Devido a energia superficial do $\text{CeO}_2(100)$ ser maior que do $\text{CeO}_2(111)$, os valores experimentais de σ provavelmente superestimam os valores reais para $\text{CeO}_2(111)$ pura.

A função trabalho Φ experimental é menor a energia necessária para remover um elétron da estrutura e leva-lo até o infinito, de potencial $V_{es}(\text{inf})$. Para as simulação em DFT, Φ é aproximado como a diferença de energia entre a energia de um elétron no nível de Fermi (E_F) e o potencial no infinito, $V_{es}(\text{inf})$, representada em unidades atômicas como

$$\Phi = V_{es}(\text{inf}) - E_F. \quad (3.3)$$

Observa-se na tabela 4, que os valores calculados entre 5,78 e 5,89 eV, subestimam em cerca de 23 % o valor experimental de 4,7 eV. Esse erro pode ocorrer em virtude da aproximação do funcional troca e correlação, ou da aproximação utilizada para Φ teórico. Para calcular a energia real seria necessário calcular a diferença de energia entre a superfície neutra e a superfície com uma carga positiva, entretanto a carga positiva quebraria a simetria translacional. Nesse sentido, a equação 3.3 desconsidera efeitos de relaxação eletrônica e geométrica após remoção de um elétron do estado de maior energia, o que aumenta o Φ calculado.

Tabela 4 – Resultado dos testes de convergência das propriedades da superfície de $\text{CeO}_2(111)$: energia superficial (σ), função trabalho (Φ), e relaxação entre as camadas de átomos (Δ_{12} e Δ_{23}), em função dos parâmetros: pontos- $\mathbf{k}$, quantidade de camadas no *slab* e a célula da superfície simulada. Para as metodologias que utilizam o termo de Hubbard o U_{eff} é informado em eV entre parênteses.

Método/XC	$\mathbf{k}$	Número de Camadas	Célula unitária	σ (J m^{-2})	Φ (eV)	Δ_{12} (%)	Δ_{23} (%)
PBE+U(4,5)	$12 \times 12 \times 1$	9	1×1	0,72	5,87	-1,8	0,6
	$10 \times 10 \times 1$	9	1×1	0,72	5,87	-1,7	0,7
	$8 \times 8 \times 1$	9	1×1	0,72	5,86	-1,8	0,8
	$4 \times 4 \times 1$	9	1×1	0,72	5,85	-1,7	0,7
	$6 \times 6 \times 1$	12	1×1	0,72	5,89	-1,7	0,5
	$6 \times 6 \times 1$	9	1×1	0,72	5,88	-1,8	0,6
	$6 \times 6 \times 1$	6	1×1	0,71	5,78	-2,4	2,5
	$2 \times 2 \times 1$	9	3×3	0,72	5,86	-1,7	0,6
	Γ	9	3×3	0,72	5,84	-1,7	0,6
PW91				0,68 ¹⁰¹		-1,5 ¹⁰²	0,2 ¹⁰²
PW91+U(5)				0,45 ¹⁰¹			
PBE0				0,73 ¹⁰³			
HSE06				0,81 ¹⁰¹			
Exp.				$1,16 \pm 0,02^\ddagger$	4,7 ¹⁰⁴		
Exp.				$1,2 \pm 0,2^\ddagger$			

‡ Para partículas de diâmetro entre 3 e 10 nm.^{105,106}

As relaxações das distâncias entre camadas i e j , Δ_{ij} , são calculadas como

$$\Delta_{ij} = \frac{(d_{ij}^{\text{surf}} - d_{ij}^{\text{CeO}_2})}{d_{ij}^{\text{CeO}_2}} \times 100\%, \quad (3.4)$$

onde d_{ij}^{surf} e $d_{ij}^{\text{CeO}_2}$ são, respectivamente, as distâncias entre as camadas i e j na superfície relaxada e a distância equivalente no sólido CeO_2 . A contração de entre as camadas 1 e 2, ou seja $\Delta_{12} < 0$, se deve a ambos os átomos, respectivamente O e Ce, terem reduzido uma ligação devido a formação da superfície, o que aumenta a magnitude das interações restantes e aproxima esses átomos. A expansão entre as camadas 2 e 3, ou seja $\Delta_{23} > 0$, que são respectivamente Ce e O, pode ter ocorrido devido a repulsão dos átomos das camadas 3 e 1, devido ambos serem O aniônicos. Devido as interações entre 3 – 2 serem mais fracas do que entre 1 – 2, devido a redução da coordenação de 1 e 2, observa-se que repulsão entre 1 e 3 afasta duas camadas 1 – 2 da camada 3. Em geral as relaxações das distâncias entre camadas são pequenas e atingem mais fortemente as camadas mais externas, ou seja $|\Delta_{12}| > |\Delta_{23}|$. Isso ocorre porque na formação da superfície as ligações químicas são quebradas nas camadas 1 e 2 do $\text{CeO}_2(111)$. Por isso, o ambiente químico em torno das ligações mais superficiais é modificando mais fortemente do que das ligação

mais internas, por consequência as distâncias das ligações e entre camadas é mais alterada nas camadas mais superficiais. Também pode-se observar que as modificações são mais intensas quanto menos camadas de átomos tem o *slab*, por exemplo, as modificações de maior magnitude ocorrem no *slab* de seis camadas de átomos. Isso se deve à formação de duas superfícies, uma de cada lado do *slab*, que alteram o ambiente químico uma da outra se poucas camadas de átomos forem utilizadas e a distância entre as superfícies for pequena.

Todos os parâmetros estudados apresentaram pouca dependência da quantidade de pontos-**k**. Isso ocorre pois as interações entre os átomos são de natureza predominantemente iônica, de modo que os orbitais são localizados e as propriedades do sistema não dependam fortemente das diferentes deslocalizações dos orbitais, introduzidas por distintos pontos-**k**. Por isso optou-se por utilizar apenas o ponto Γ como ponto-**k**. O estudo da adsorção de Zr sobre $CeO_2(111)$ foi realizado com o *slab* nove camadas de átomos, e superfícies de 3×3 , figura 13. Apesar da redução das ligações na superfície os valores de carga de Bader dos átomos superficiais apresentam uma variação pequena em relação às cargas de Bader dos átomos no sólido. Isso indica que as interações na superfície não se alteram muito, e permanecem fortemente iônicas, em concordância com a pequena variação das propriedades para poucos pontos-**k**.

3.3 Estudo da adsorção de Zr_n sobre $CeO_2(111)$

Nessa seção abordamos as simulações da interação de nZr com o modelo de $CeO_2(111)$ criado na seção anterior ($Zr_n/CeO_2(111)$). São realizadas várias comparações com os poucos resultados experimentais disponíveis na literatura.^{34,35} Entretanto, vale ressaltar que não tem-se por objetivo reproduzir os sistemas experimentais, devido ao grande tamanho desses sistemas que geraria um custo computacional inviável. Por exemplo, para as menores estruturas observadas como os de Hu e colaboradores, seria necessário uma superfície $CeO_2(111)$ de célula unitária 13×13 , aumentando o custo computacional em cerca de 6500 em relação ao da superfície de célula unitária 3×3 utilizada.⁵ Entretanto, as comparações continuam válidas pois a quantidade de átomos de Zr depositado na superfície nas simulações ($8,5 \times 10^{13}$ - $3,4 \times 10^{14}$ átomos/cm²) é semelhante a utilizada experimentalmente, por exemplo, trabalho de Hu e colaboradores³⁴ ($3,16 \times 10^{13}$ - $3,95 \times 10^{14}$ átomos/cm²).

3.3.1 Construção das estruturas $Zr_n/CeO_2(111)$

As estruturas $Zr_n/CeO_2(111)$ para $n = 1$ foram obtidas adicionando átomos de Zr 2,5 Å acima de possíveis sítios de coordenação da superfície de céria limpa e adaptando

⁵ Considerando que o custo computacional aumentasse com $N_{\text{átomos}}^3$,¹⁰⁸ onde $N_{\text{átomos}}$ é a quantidade de átomos do sistema.

Figura 14 – Estrutura $CeO_2(111)$ com vistas lateral e superior e poliedros amarelos sobre os cátions Ce. São representados importantes sítios de coordenação de Zr sobre a superfície: fcc, hcp, top e bridge.

Fonte: Autoria própria.

adsorções já observadas na literatura para V^{4+} e V^{5+} sobre céria. Os sítios de adsorção sobre a superfície são: hcp, fcc, top e bridge, figura 14. Através da relaxação da geometria verificou-se as tendências de estabilidade dos sítios de coordenação de Zr, e para as estruturas mais estáveis verificou-se novas estruturas considerando migrações de O de dentro da superfície para próximo do Zr sobre a superfície. As estruturas $Zr_n/CeO_2(111)$ de $n > 1$ foram construídas n por n , adicionando um Zr nas estruturas $Zr_{n-1}/CeO_2(111)$, com base nas tendências de estabilidade observadas para as estruturas até então. Por exemplo, as estruturas $Zr_3/CeO_2(111)$ foram construídas adicionando um Zr nas estruturas $Zr_2/CeO_2(111)$, com base nas tendências de estabilidade das estruturas de $n = 1, 2$. Adicionalmente, investigou-se também estruturas reportadas na literatura como mínimo globais e locais para deposição de V_3 , Au_4 , Ag_4 , Os_4 sobre $CeO_2(111)$, e estruturas inspiradas em Zr_4O_8 na fase gasosa. Baseando-se na estrutura $Zr_n/CeO_2(111)$ mais estável para cada n , foram verificadas estruturas com átomos em Zr dentro da superfície. Inicialmente criou-se estruturas permutando a posição de um Zr de cima da superfície com átomos de Ce da primeira e segunda camadas de Ce. Após relaxar todas essas estruturas, as de menor energia foram utilizadas para criar novas estruturas com mais uma permutação de Zr para dentro da superfície. Repetiu-se essa metodologia até todos os n átomos de Zr estiverem dentro da superfície.

Ao todo, sessenta e cinco estruturas $Zr_n/CeO_2(111)$, para $1 \leq n \leq 4$, foram encontradas como estruturas de mínimos locais de energia. As estruturas são nomeadas como $n\alpha$, onde $\alpha = a, b, \dots$, segue a ordem decrescente de estabilidade, ou seja $n\alpha$ é a estrutura mais estável para o n , seguido pela estrutura nb e assim por diante. As principais estruturas discutidas, recebem um nome destacado por serem as de menor energia com Zr dentro (nA) e sobre (nB) a superfície de céria, e mais uma estrutura de maior energia com Zr sobre a superfície (nC). Para nA e nB foram realizadas análises de ECN, carga de Bader e de densidade de estados, que são apresentadas e discutidas nas seções subsequentes.

3.3.2 Estruturas $Zr_n/CeO_2(111)$ de menor energia

Em todas as estruturas $Zr_n/CeO_2(111)$ ocorrem fortes oxidações dos átomos de Zr que reduzem vários Ce^{4+} da superfície. As próximas subseções apresentam discussões sobre a transferência de carga e o estado de oxidação dos átomos, nesta subseção subseção, será considerado que os zircônios se oxidam a Zr^{4+} e para cada Zr adsorvido, quatro íons Ce^{4+} da superfície se reduzem a Ce^{3+} . As estruturas mais estáveis apresentam energias de interação por átomo de Zr maiores que 10 eV devido a transferência de carga dos átomos de Zr para a superfície e a interação dos Zr^{4+} com O^{2-} da superfície. Para comparar a estabilidade da estruturas de mesma quantidade n de átomos de Zr é calculada a energia relativa a estrutura (em relação as estruturas na) como $E_{n\alpha}^{rel} = E_{n\alpha}^{tot} - E_{na}^{tot}$, onde $E_{n\alpha}^{tot}$ e E_{na}^{tot} são respectivamente energia total das estruturas $n\alpha$ e na .

Em 1B o cátion de Zr^{4+} está adsorvido sobre a superfície que apresenta quatro Ce^{3+} na primeira camada de Ce, enquanto em 1A o Zr^{4+} troca de sítio com um Ce^{3+} . O sítio de coordenação sobre a superfície $CeO_2(111)$ para ambos os cátions é o hcp, onde são formadas três ligações com O^{2-} da primeira camada. 1A é 0,99 eV mais estável que 1B, ou seja, a permutação do Zr^{4+} adsorvido na superfície por um Ce^{3+} do primeiro layer estabiliza o sistema. Isso ocorre por dois motivos: (i) a diferença da estabilidade das ligações em 1A e 1B, (ii) efeitos de estresse devido o tamanho dos cátions dentro da superfície. O cátion dentro da superfície faz mais coordenações efetivas do que o cátion adsorvido no sítio hcp, respectivamente 8,23, portanto 1A e 1B favorecem maiores quantidades de ligações $Zr^{4+}-O^{2-}$ e $Ce^{3+}-O^{2-}$, respectivamente. Isso leva estabilização de 1A devido as ligações $Zr^{4+}-O^{2-}$ serem mais fortes que $Ce^{3+}-O^{2-}$, conforme indicado nas energias de coesão dos óxidos (tabela 2). Em 1B, a mudança do estado de oxidação de quatro cations Ce^{4+} para Ce^{3+} gera um aumento de seus raio iônico, de 1,11 para 1,21 Å,²⁹ portanto, espera-se uma tensão expansiva no plano. Em contrapartida, 1A deve apresentar menos tensão pois contém um Ce^{3+} a menos na superfície (que foi para o sítio hcp) e um Zr^{4+} , que tem um raio iônico 0,13 Å menor que do Ce^{4+} , e portanto deve compensar parte da tensão expansiva gerada pelos três Ce^{3+} .

A altura dos adatomos adsorvido sobre a superfície em 1A e 1B são 1,87 e 1,58 Å, respectivamente. Apesar de 1A ser mais estável que 1B, 1B que apresenta uma altura mais próxima das medidas experimentais, $1,4 \pm 0,8$ Å (deposições de poucos átomos de Zr sobre $CeO_2(111)$ a 300 K). É provável que estruturas com migração de Zr para dentro da superfície sejam obtidas apenas após tratamento térmico a altas temperaturas, pois espera-se que seja necessário altas energias de ativação para retirar cátions de Ce de dentro da superfície. A estrutura 1C apresenta um Zr^{4+} em um sítio hcp com um O acima do cátion, e uma vacância de O na segundo camada de O da superfície.¹⁸ 1C é 2,22 eV mais instável que 1B, e tem altura de 3,35 Å, portanto experimentalmente não é provável observa-la. Entretanto, na adsorção de V sobre $CeO_2(111)$, a estrutura análoga

Figura 15 – Estruturas $Zr_1/CeO_2(111)$ relaxadas, com suas respectivas energias relativas. São representados Ce^{4+} , Ce^{3+} , Zr, e O em amarela, verde, azul e vermelho, respectivamente.

Fonte: Autoria própria.

Figura 16 – Estruturas $Zr_2/CeO_2(111)$ relaxadas, com suas respectivas energias relativas. São representados Ce^{4+} , Ce^{3+} , Zr, e O em amarela, verde, azul e vermelho, respectivamente.

Fonte: Autoria própria.

a 1C é 1,48 eV mais estável que a estrutura análoga 1B.³⁶ Similar ao Zr, os átomos de V sofrem altas oxidações e reduzem fortemente a $CeO_2(111)$, entretanto dois estados de oxidação são obtidos, +4 na estrutura análoga a 1B e +5 na estrutura análoga a 1C. Isso indica a coordenação com a superfície depende fortemente do estado de oxidação do átomo adsorvido, entrando em concordância com modelo proposto por Wu e colabores¹⁰⁹ para a deposição de adatomos de Pt sobre $CeO_2(111)$.

As relaxações geométricas indicaram que existem mínimos locais de geometria para distintas configurações da posição de Ce^{3+} e de Ce^{4+} na superfície, de modo que aparentemente qualquer Ce pode ser Ce^{3+} ou Ce^{4+} , desde que as quantidades desses íons não se alterem. Baseado em estruturas com Zr em sítios hcp, como 1B, investigou-se a preferência energética dos Ce^{3+} e Ce^{4+} pelos sítios de Ce. Comparando energeticamente as estruturas 1f-1i e 1h-1k observa-se que a presença de um Ce^{3+} na segunda camada de Ce é cerca de 0,38 eV menos estável que na primeira de Ce. Uma explicação para esse

efeito é que na primeira camada a tensão no plano devido o maior raio do Ce^{3+} podem ser relaxadas por deformações na direção perpendicular a superfície, porém, isso deve ser reduzido no caso de Ce^{3+} estar na segunda camada de Ce, devido a presença de várias camadas de átomos acima do Ce^{3+} . Observa-se que a estrutura 1B, que tem com cátions Ce^{3+} próximos ao Zr, é 0,24 eV mais estável do que 1h onde os cátion Ce^{3+} estão longe do Zr. Isso ocorre pois a repulsão entre o Zr^{4+} e Ce^{3+} é menor que a repulsão entre Zr^{4+} e Ce^{4+} . Uma situação semelhante ocorre quando Ce^{3+} está no sítio hcp e o Zr está dentro da superfície, como 1A. Por exemplo, 1b é menos estável que 1A por apresentar o cátion Ce^{3+} em um sítio hcp próximo de cátions Ce^{4+} , enquanto em 1A o Ce^{3+} em um sítio hcp próximo de dois cátions Ce^{3+} e de um Zr^{4+} dentro da superfície.

As estruturas 2B e 2A apresentam agregados de dois cátions e um O sobre a superfície, respectivamente com cátions de Zr^{4+} e Ce^{3+} . O oxigênio dos agregados vem da segunda camada de O da superfície, e forma uma ponte entre os dois cátions adsorvidos na superfície em sítios hcp e hcp-distorcido. A presença de um cátion adsorvido no sítio hcp distorcido se deve a dois motivos: (i) a distância entre os cátions, que no caso de dois Zr em sítios hcp perfeitos e adjacentes (estrutura 2h) é 3,14 Å, enquanto na superfície mais estável e distorcida (2B) é 3,62 Å, o que diminui a repulsão entre os cátions; (ii) o ângulo das ligações dos cation com o O da ponte, fica tensionado nas coordenações com cátion em sítios hcp perfeitos, 95° (estrutura 2h) em relação a estrutura mais estável, 125° (2B). A coordenação em dois sítios hcp sem migração de O, (estrutura 2i) apresenta distância de entre os cátions de 3,54 Å, tão próxima quanto em 2B, porém não apresenta a estabilização proporcionada pelas ligações com o O da ponte. 2A é 2,23 eV mais estável que 2B pelos mesmos motivos, estabilidade das ligações e tensão devido o raio dos cations, explicados para a diferença de energia entre 1A e 1B. Uma diferença em relação ao caso $n = 1$ é que em $n = 2$ a quantidade de Ce^{3+} , são 8 cátions, o que deveria aumentar a tensão nas estruturas de $n = 2$, porém a migração de um O para fora da superfície diminui a tensão nas estruturas $n = 2$.

Para $n = 3$, as estruturas 3A e 3B formam agregados com três Ce^{3+} e três Zr^{4+} respectivamente, semelhantes a aos agregados de 2A e 2B, porém maiores e apresentam a forma de linhas sobre a superfície. As diferenças de energia entre 3A e 3B seguem as mesmas tendências que já explicadas para 2A e 2B, e também para 1A e 1B. A estrutura 3C apresenta um agregado de óxido de zircônio em forma de ilha, mais parecida com o que seria esperado, de acordo com os dados experimentais.³⁴ Entretanto, observa-se que a estrutura 3C apresenta uma diferença de energia muito pequena em relação a 3B, 0,18 eV, o que indica que a tendência é a formação de agregados que aumentam a quantidade de ligações, e não necessariamente a formação de linhas ou ilhas de óxido. Observa-se que as posições dos cátions de Ce dentro da superfície se mantem pouco distorcidas, entretanto a migração de O faz com que a posição dos O seja bastante distorcida, principalmente nas primeiras duas camadas de O. A coordenação dos cátions com a superfície em 3B e

Figura 17 – Estruturas $Zr_3/CeO_2(111)$ relaxadas, com suas respectivas energias relativas. São representados Ce^{4+} , Ce^{3+} , Zr, e O em amarela, verde, azul e vermelho, respectivamente.

Fonte: Autoria própria.

Figura 18 – Continuação das estruturas $Zr_3/CeO_2(111)$ relaxadas, com suas respectivas energias relativas. São representados Ce^{4+} , Ce^{3+} , Zr, e O em amarela, verde, azul e vermelho, respectivamente.

Fonte: Autoria própria.

3C parece respectivamente distorções dos sítios bridge top. Estruturas com cations em sítios hcp foram construídas, porém, devido a alta proximidade dos cátions e pontes de O com ângulos muito agudos, todas as estruturas sofrem fortes distorções e apresentam altas energias relativas, como 3r, 3q e 3p. Nas estruturas $n = 3$ são reduzidos doze Ce^{4+} , ou seja, toda a primeira camada de Ce, e mais três Ce da segunda camada. Apesar da grande redução, são formadas três vacâncias de O, o que deve reduzir as tensões.

A estrutura 4B apresenta um agregado similar a um óxido, com quatro cátions sobre a superfície, em 4B são quatro Zr^{4+} enquanto em 4A são três Ce^{3+} e um Zr^{4+} , Figura 21. A estrutura 4A, que apresenta um Zr no agregado acima da superfície, é 0,16 eV mais estável que a estrutura 4b, que apresenta quatro Zr dentro da superfície. Isso indica um aumento da estabilidade do agregado, que se deve ao aumento da quantidade de coordenações efetivas no agregado em relação a quantidade de coordenações dentro da superfície. A mudança da quantidade de coordenações se deve principalmente a um aumento da migração de O, que em 4B e 4A foi de seis O. Os cátions dos agregados se coordenam a superfície em sítios top e bridge, muito distorcidos, fazendo uma ou duas coordenações com a superfície muito irregular devido a grande quantidade de vacâncias de O. A migração está correlacionada com a redução das estruturas $n = 4$ mais estáveis, por exemplo em 4A e 4B, são reduzidos dezesseis Ce^{4+} , ou seja, toda a primeira camada de Ce, e mais sete Ce^{4+} da segunda camada de Ce. A estrutura 4C foi construída baseada na adsorção de clusters tetraédricos sobre a superfície de céria, que são as absorções mais estáveis para metais como Cu, Pd, Ag e Au,³³ que manter a natureza metálica das

Figura 19 – Estruturas $Zr_4/CeO_2(111)$ relaxadas, com suas respectivas energias relativas. Os átomos de Ce, Zr, e O são apresentados em amarela, verde e vermelho, respectivamente.

Fonte: Autoria própria.

Figura 20 – Continuação das estruturas $Zr_4/CeO_2(111)$ relaxadas, com suas respectivas energias relativas. Os átomos de Ce, Zr, e O são apresentados em amarela, verde e vermelho, respectivamente.

Fonte: Autoria própria.

interações entre os átomos adsorvidos. Porém, nove Ce^{4+} são reduzidos em 4C, o que indica que os Zr estão oxidados, e devido à repulsão entre os Zr do tetraedro a estrutura apresenta alta energia relativa (14,60 eV). A estrutura, 4g é inspirada na estrutura mais estável para cluster de Zr_4O_8 no vácuo é de 1,31 eV menos estável que 4B, o que provavelmente se deve a estrutura tridimensional de 4g, que distancia alguns átomos de Zr do contato com os O da superfície. A alta energia relativa indica que essa tipo de estrutura não deve ser observado, em concordância, a altura desse agregado é 4,33 Å e também discorda das medições experimentais em altas temperaturas, de 3 Å.

3.3.3 Análise das propriedades geométricas

A análise ECN e d_{av} foi realizada para as estruturas nA e nB , e os resultados das médias por espécie, $\overline{ECN}$ e $\overline{d_{av}}$, são apresentados na tabela 5. Observa-se que a adsorção não altera fortemente as propriedades dos cátions Ce^{4+} , porém os cátions que reduziram, Ce^{3+} , apresentam grandes diferenças em relação aos Ce^{4+} , por exemplo, o aumento das

Figura 21 – Estruturas $Zr_n/CeO_2(111)$ ($1 \leq n \leq 4$) com as energias relativas. nA e nB são respectivamente as estruturas mais estáveis com Zr dentro e sobre a superfície, enquanto nC é uma de maior energia. As átomos Zr, Ce^{4+} , Ce^{3+} , e O são representados azul, amarelo, verde e vermelho, respectivamente.

Fonte: Autoria própria.

distâncias médias de ligação em concordância com o aumento do raio iônico. Os valores de ECN para Ce^{3+} diminui de 6,0 para 5,6 a medida que n aumenta. Essa diminuição se deve as características geométricas desses sítios passar a ser mais semelhante a dos cátions de Ce_2O_3 , que apresentam menor ECN do que os cátion de $CeO_2(111)$, respectivamente 7,54 e 8,75.

Para os cátions Zr^{4+} o ECN apresenta comportamento semelhante, porém não está perto da convergência, provavelmente devido a quantidade muito pequena de quatro Zr^{4+} , para $n = 4$, em relação a dezesseis Ce^{3+} . As diferenças entre os átomos de Zr dentro (nA) e sobre (nB) a superfície, são observadas no ECN que indica que dentro da superfície são formadas mais coordenações efetivas, entrando em concordância com a maior estabilidade das estruturas nA em relação as nB . Devido o menor ECN do zircônio nas estruturas nB ,

Tabela 5 – Propriedades geométricas e eletrônicas das estruturas mais estáveis de $Zr_n/CeO_2(111)$: energias de interação por Zr ($E_{int/n}$), variação da função trabalho ($\Delta\Phi$) e médias por espécie geometricamente otimizada relaxada de carga efetiva de Bader ($\overline{Q}_{eff}^B$), distância média de ligação ($\overline{d}_{av}$) e número de coordenações efetivas ($\overline{ECN}$).

	$E_{int/n}$ (eV)	$\Delta\Phi$ (eV)	$\overline{Q}_{eff}^B(e)$				$\overline{ECN}$				$\overline{d}_{av}(\text{\AA})$			
			Zr	Ce ⁴⁺	Ce ³⁺	O	Zr	Ce ⁴⁺	Ce ³⁺	O	Zr	Ce ⁴⁺	Ce ³⁺	O
Clean				+2,37		-1,21		8,75		7,03		2,34		2,45
1B	-10,69	-1,13	+2,19	+2,38	+2,09	-1,22	3,69	8,63	6,06	6,27	1,90	2,35	2,42	2,46
2B	-10,59	-0,99	+2,31	+2,40	+2,05	-1,25	4,03	8,96	5,64	5,75	1,95	2,37	2,37	2,42
3B	-10,76	-1,28	+2,39	+2,39	+2,03	-1,27	4,63	8,66	5,51	4,87	1,99	2,35	2,36	2,38
4B	-10,88	-1,26	+2,41	+2,36	+2,04	-1,30	4,37	8,25	5,59	4,07	1,99	2,33	2,37	2,34
1A	-11,54	-1,18	+2,52	+2,39	+2,05	-1,23	8,96	8,64	5,99	6,54	2,21	2,36	2,40	2,49
2A	-11,70	-1,33	+2,48	+2,40	+2,05	-1,26	7,60	8,79	5,69	5,94	2,10	2,36	2,39	2,45
3A	-11,49	-1,26	+2,42	+2,39	+2,06	-1,28	6,75	8,50	5,57	5,06	2,04	2,35	2,39	2,41
4A	-11,25	-1,29	+2,44	+2,38	+2,05	-1,31	6,30	8,32	5,61	4,40	2,05	2,35	2,39	2,37

observa-se uma menor d_{av} , devido a intensidade das interações restante aumentarem.

O ECN dos O diminui muito com o aumento do n , que se deve a dois motivos: (i) com o aumento de n aumenta-se a migração de O, então esses átomos saem de dentro da superfície, onde apresentavam maiores coordenações efetivas, para serem expostos ao vácuo sobre o agregado, onde fazem menos coordenações efetivas. (ii) o superestimamento do ECN dos átomos O da superfície $CeO_2(111)$ ⁶ deixa de ocorrer a medida que n aumenta e os sítios de O passam a ter características geométricas mais parecidas com os ânions de Ce_2O_3 e $m-ZrO_2$, onde o superestimamento é reduzido. O d_{av} dos átomos de O diminui com o aumento de n , principalmente devido as ligações no agregado serem mais curtas que dentro da superfície, devido ao menor ECN dos átomos no agregado. Apesar das coordenações efetivas do Zr^{4+} serem mais curtas que as coordenações efetivas dos Ce^{4+} , do outro lado tem-se as coordenações efetivas dos Ce^{3+} que são mais longas.

3.3.4 Análise das propriedades eletrônicas

As análise de cargas efetivas de Bader, apresentadas na tabela 5, indicam fortes interações eletrostáticas nas estruturas $Zr_n/CeO_2(111)$, devido as magnitude alta das cargas efetivas. A média das cargas efetivas de Bader, $\overline{Q}_{eff}^B$, indicam Ce e Zr altamente carregados positivamente, com $\overline{Q}_{eff}^B$ maiores que $+2e$, e oxigênios carregados negativamente, $\overline{Q}_{eff}^B$ menores que $-1e$. As cargas dos átomos Ce apresentam diferenças, devido a presença de dois cátions, Ce^{3+} e Ce^{4+} , que apresentam $\overline{Q}_{eff}^B$ de $+2,05$ e $+2,39e$, respectivamente. Em concordância, as cargas dos cátions Ce^{3+} e Ce^{4+} em $Zr_n/CeO_2(111)$ são muito próximas as

⁶ Esse superestimamento é uma limitação da metodologia que apenas para materiais altamente compactados. Uma discussão aprofundada sobre a análise ECN e suas limitações é realizada na subseção 2.6.1.

cargas dos cátions dos sólidos Ce_2O_3 e CeO_2 , respectivamente $+2,05$ e $+2,40$ e , e apresentam pouca variação em relação a média. Entretanto, observa-se uma ampla variação das cargas de Bader do Zr em diferentes sítio em $Zr_n/CeO_2(111)$, como dentro e sobre a superfície, que variam muito mais que os diferentes sítios de Ce^{4+} e Ce^{3+} . Por exemplo, que a Q_{eff}^B do Zr da estrutura 1A e 1B, são $+2,52$ e $+2,19$ e , sendo respectivamente a maior e a menor carga de Bader de Zr das estruturas $Zr_n/CeO_2(111)$, pois nessas estruturas o cátion Zr^{4+} apresenta respectivamente o maior e o menor ECN, 8,96 e 3,69. Entretanto, apesar da carga do Zr variar com quantidade de coordenações efetivas dos sítio, na adsorções mais estáveis sempre são reduzidos quatro Ce^{4+} , e devido a consideração que a carga formal total do sistema não muda utiliza-se a nomenclatura de Zr^{4+} para esses cátions. Considerando as cargas formais, o processo pode ser descrito

onde o subscrito g, ad e surf indica, respectivamente, que o átomo está no estado gasoso, adsorvido na superfície e dentro da superfície. Exemplos de estruturas onde a equação acima não é válida, são as estruturas 4v e 4C, onde a quantidade de Ce^{4+} reduzidos por Zr é menor que quatro e a energia relativa é muito alta, respectivamente, 14,21 e 14,60 eV.

A transferência de carga do Zr para a superfície é um processo bastante complexo, por oxidar um átomo ($Zr \rightarrow Zr^{4+} + 4e$) e simultaneamente reduzir outros quatro ($4 Ce^{4+} + 4e \rightarrow 4 Ce^{3+}$). Para aprofundar o entendimento da transferência de carga, em termos de interações entre os átomos, realizou-se um estudo⁷ com a estrutura 1B onde dividiu-se o processo de adsorção em duas etapas: (i) a preparação da superfície e (ii) a adsorção do zircônio na superfície preparada. Na etapa (i) ocorre uma mudança da geometria da superfície $CeO_2(111)$, inicialmente relaxada ela se rearranja para a geometria de 1B, porém sem o átomo de Zr no sítio hcp, $CeO_2(111)^*$. Basicamente observa-se o alongamentos das coordenações efetivas dos Ce que são Ce^{+3} em 1B e dos O que se ligam ao Zr no sítio hcp em 1B. Na etapa (ii) o zircônio é adicionado no sítio hcp da superfície $CeO_2(111)^*$, obtendo a estrutura 1B na sua estrutura relaxada.

Analisando a estrutura $CeO_2(111)^*$, obtida na etapa um i, observa-se as consequências da mudança da geometria altera a estrutura eletrônica. As análises de carga de Bader indicam que a simples variação da estrutura de $CeO_2(111)$ para $CeO_2(111)^*$ gera fortes transferências de carga. Os três O que se ligam ao Zr, em 1B, estão oxidados por 0,39 e em $CeO_2(111)^*$, enquanto os Ce que são Ce^{3+} em 1B são reduzidos por 17 e , gerando Ce^{4+} parcialmente reduzido. Em concordância, a análises do momento magnético indica que Ce^{4+} parcialmente reduzido apresenta dentro dos projetores 0,66 μ_B , sendo observado 0,95 μ_B nos Ce^{3+} .

⁷ Esse estudo é inspirado em esquemas de decomposição de carga,¹¹⁰ normalmente aplicados para moléculas,⁴⁹ embora $\Delta\rho$ será qualitativamente interpretada visualmente e quantitativamente interpretado pelas variações de carga de Bader.⁸⁹

Figura 22 – Diferença de densidade eletrônica $\Delta\rho$ para 1B devido a adsorção do Zr na superfície preparada $CeO_2(111)^*$, calculado como $\Delta\rho = \rho_{Zr/CeO_2(111)} - \rho_{CeO_2(111)^*} - \rho_{Zr}$. A esquerda uma visão superior da célula unitária com isosuperfícies de $\Delta\rho$, a direita um mapa de $\Delta\rho$ no plano indicado pelas linhas tracejadas, representado em cores e com curvas de nível em preto, espaçadas por 10^{-2} a.u..

Fonte: Autoria própria.

Na etapa (ii) a adição de Zr no sítio hcp de $CeO_2(111)^*$ induz transferências de carga do Zr para a superfície. As cargas de Bader indicam uma forte oxidação de $+2,19e$ no átomo de Zr e redução de $0,43e$ dos O que se ligam ao Zr e redução de $0,13e$ dos Ce parcialmente reduzidos, que se tornam Ce^{3+} . Na figura 22 pode-se observar a diferença de densidade eletrônica, $\Delta\rho$, que ocorre durante a etapa (ii), calculada como $\Delta\rho = \rho_{1B} - \rho_{CeO_2(111)^*} - \rho_{Zr}$, onde ρ_{1B} , $\rho_{CeO_2(111)^*}$ e ρ_{Zr} são as densidade eletrônica da geometria subscritara em unidades atômicas ($e a_0^{-3}$). Devido a adição do Zr a carga é deslocada das regiões em vermelho para as regiões em azul, indicando oxidação ($\Delta\rho$ negativo) do Zr e redução ($\Delta\rho$ positivo) dos O ligados ao Zr. Curiosamente os átomos Ce parcialmente reduzidos apresentam tanto regiões de redução e de aumento de densidade, ambas em forma de orbitais f . Isso se deve ao orbital $Ce f$ ocupado mudar na etapa (ii), ou seja, $CeO_2(111)^*$ e 1B apresentam ocupam orbitais $Ce f$ distintos. Também observa-se pequenas variações da densidade eletrônica ao redor dos O que não se envolveram nas oxidações/reduções. Essas são polarizados da densidade dos O^{2-} devido as transferências de cargas dos outros átomos.

A LDOS das superfícies $Zr_n/CeO_2(111)$ é apresentada na figura 23. Observa-se uma banda de valência de características semelhantes a da superfície CeO_2 , com alta composição de O p e baixa de Ce f . Também é observado uma banda desocupadas de estados $Ce f$, semelhante a banda de condução de CeO_2 , que é a banda de condução das estruturas nA , 3B e 4B. Observa-se bandas ocupadas compostas por estados $Ce f$ entre a banda valência rica em estados O p e o nível de Fermi. Em concordância com a redução dos Ce^{4+} , observa-se que as bandas $Ce f$ ocupadas (valência) e desocupadas (condução) pertencem as espécies Ce^{3+} e Ce^{4+} , respectivamente. As estruturas 1B e 2B apresentam um

estado $Zr\ d$ desocupado entre o nível de Fermi e a banda de estados $Ce\ f$ dos Ce^{4+} . 1B e 2B apresentam estruturas com Zr formando poucas coordenações efetivas, o que leva alguns estados $Zr\ d$ desocupados a apresentarem baixa energia, devida a baixa repulsão eletrônica com os poucos O^{2-} próximos aos Zr. As demais estruturas apresentam átomos de Zr dentro da superfície ou como agregados onde o Zr apresenta maior ECN, portanto os seus estado $Zr\ d$ apresentam maior energia que os $Ce^{4+}\ f$. Estados $Zr\ d$ ocupados se encontram na parte de baixo da banda de condução rica em estados $O\ p$, indicando hibridização com esses estados. Em 3B observa-se, no fundo da banda de valência, estados que aparentam ser mais localizados que os estados desse cátion nas outras estruturas, como em 3A. Isso se deve aos dos cátions de Zr estarem em sítios extremamente parecidos, o que não ocorre com as outras superfícies.

Como pode ser observado na variação da função trabalho, tabela 5, todos os valores negativos indicam que as superfícies com Zr adsorvido apresentam níveis ocupados de maior energia, indicando um aumento na basicidade. Em concordância, observa-se nas DOS das superfícies o aparecimento dos estados $Ce\ f$ ocupados, nos átomos de Ce^{3+} , em energia acima aos estados de $O\ p$. Ainda poderia-se questionar quanto as alterações da estrutura eletrônica derivadas da presença do Zr^{4+} no sistema.

Para entender as alterações das propriedades do sistema devido a presença do Zr nas estruturas de $Zr/CeO_2(111)$, sem os efeitos da presença de Ce^{3+} , realizou-se um estudo da dopagem de $CeO_2(111)$ com um Zr. Onde simplesmente substituiu-se um Ce da camada mais externa de $CeO_2(111)$, por um Zr e relaxou-se a estrutura. O Zr substitui um Ce mantendo o estado de oxidação +4, o que pode ser observado através pequena diferença das cargas efetivas de Bader do Zr dentro da $CeO_2(111)$ e no sólido de $c-ZrO_2$, respectivamente +2,53 e +2,61 e . Essa pequena diferença de 3 % se deve ao parâmetro de rede da superfície $CeO_2(111)$ ser 7 % maior do que seria adequada para cátions Zr^{4+} numa superfície $ZrO_2(111)$. A diferença do parâmetro de rede faz com que no relaxamento das posições dos átomos o Zr dentro da superfície se mova para perto de um grupo de O, diminuindo algumas distâncias de ligações Zr–O e aumentando outras. Com isso observa-se uma diminuição do ECN e do d_{av} do Zr em relação ao Ce da superfície limpa, respectivamente de apresentando de 8,75 para 8,05 e de 2,17 e 2,37 Å, respectivamente. A dopagem de Zr em $CeO_2(111)$ quase não altera a função trabalho da superfície, com um incremento de 0,03 eV, o que indica que o Zr não altera fortemente a estrutura eletrônica da superfície. Em concordância, a DOS e LDOS das superfície limpa e dopada com um Zr (figura 24), apresentam pequenas diferenças, onde o Zr tem poucas contribuições na banda de condução, e na banda de valência apresenta contribuições deslocalizadas com intensidade próxima a das contribuições deslocalizadas do Ce na superfície limpa.

Figura 23 – Densidade de estados locais por espécie química para as estruturas $Zr/CeO_2(111)$. Apenas foram considerados as espécies das primeiras seis camadas atômicas, que foram geometricamente relaxados. A linha pontilhada indica o nível de Fermi, posicionado em 0,0 eV.

Fonte: Autoria própria.

3.3.5 Ideias sobre o crescimento de agregados de ZrO_2 sobre céria

Apesar de efeitos de temperatura não terem sido considerados nas simulações, os resultados obtidos indicam o crescimento de agregados de óxido de zircônio, assim como efeitos de altas temperatura experimentalmente observados.³⁴ Portanto, nesse seção correlaciona-se os dados obtidos sobre a formação de agregados sobre a superfície com os efeitos de temperatura conhecidos, e posteriormente investiga-se o papel da temperatura nas etapas do processo de crescimento de agregados. Para esses estudos será utilizado a energia de interação por átomo de Zr, $E_{int/n}$, que é dada por $E_{int/n} = (E_{n\alpha}^{tot} - nE_{Zr}^{tot} - E_{CeO_2(111)}^{tot})/n$,

Figura 24 – DOS e LDOS das superfícies $CeO_2(111)$ limpa e $CeO_2(111)$ dopada com Zr em preto e vermelho, respectivamente. A LDOS são de Ce e Zr na primeira camada de Ce. A reta pontilhada indica o nível de Fermi em 0,0 eV.

Fonte: Autoria própria.

o que equivale a energia média de coesão dos nZr com a superfície limpa.

Experimentalmente o aumento da temperatura do sistemas $Zr/CeO_2(111)$ está acoplado com o aumento da altura dos agregados, de 1,5 Å para 3,0 Å.³⁴ Devido as maiores temperaturas permitirem acesso a estruturas mais estáveis, esse aumento da altura dos agregados também está associado a estruturas mais estáveis. Nas simulações das estruturas mais estáveis com Zr sobre a superfície (nB), a altura do agregado aumenta de 1,5 para 3,1 Å com aumenta com n e consequente migração de O, sendo 0, 1, 3, 6 para 1B, 2B, 3B e 4B respectivamente. A estabilidade das estruturas aumenta com o tamanho do agregado (com exceção de 2B), sendo -10,69, -10,59, -10,76 e -10,88, para 1B, 2B, 3B e 4B, respectivamente. A exceção ocorre pois a estabilidade não depende exclusivamente do tamanho do agregado, mas também de efeitos como a tensão, que deve ser grande em 2B, por apresentar 89% dos Ce da primeira camada reduzidos e apenas uma vacância de O, o que reduz a tensão nas estruturas 3B e 4B. Isso indica que as estruturas nB estão de acordo com as estruturas experimentais e seguem suas tendências de estabilidade.

Apesar de sabermos que a temperatura controla o crescimento dos agregados,³⁴ não está claro quais etapas do processo de crescimento são limitados pela temperatura, ou seja, dependem mais fortemente da temperatura. Nesse sentido, pode-se relacionar os mínimos locais de geometria calculados e barreiras de ativação relatadas na literatura para investigar com os efeitos da temperatura nas etapas de formação dos agregados. As simulações indicam que as transferências de carga do Zr para a superfície ocorrem instantaneamente após a

deposição desses átomos, em concordância com dados experimentais.³⁴ O que indica não tendo barreira de ativação para a transferência de carga, e portanto não espera-se que a temperatura seja importante no processo. A migração de O para cima do agregado de Zr, não é imediata nos cálculos de relaxação geométrica,⁸ e experimentalmente só ocorre com o aumento da temperatura. Não existe na literatura valores de energia de ativação para esse processo, porém espera-se que seja de uma ordem energia próxima a da energia de ativação da mobilidade do O dentro da sólido de CeO_2 , 0,53 eV calculado com PBE+U($U_{eff}=4,5$).²⁷ A posição do Ce^{3+} dentro da primeira camada de Ce é importante para a estabilidade do Zr^{4+} nos sítios hcp, entretanto, a energia de ativação para a migração de Ce^{3+} dentro da superfície é cerca de 0,18 eV.¹¹¹ Como a energia ativação para a migração do O é substancialmente maior que a migração de Ce^{3+} , não espera-se que o principal papel da temperatura seja na migração de Ce^{3+} . A migração de adatomos Zr^{4+} entre os sítios hcp da superfície deve apresentar barreiras de ativação, pois é necessário a quebra de ligações com O, para o Zr migrar entre sítios hcp entretanto não existem dados na literatura sobre o tamanho da barreira de ativação. Em conclusão, o fatores fundamentais que devem controlar o crescimento dos agregados são a migração de O e possivelmente a mobilidade dos Zr sobre a superfície.

⁸ As estruturas com O acima dos Zr foram criadas reposicionado manualmente átomos de O de dentro da superfície.

4 CONCLUSÕES

Neste trabalho realizou-se um estudo das interação de n átomos de Zr ($1 \leq n \leq 4$) com superfícies de $\text{CeO}_2(111)$, através de simulações *ab initio*. Para isso, realizou-se um estudo em três partes:

- (i) Um estudo dos sólidos CeO_2 , Ce_2O_3 , m- ZrO_2 e c- ZrO_2 , analisando a energia de coesão, ECN, d_{av} , cargas de Bader e densidades de estados, para entender a natureza e as propriedades dos materiais presentes durante a interação de átomos de Zr e $\text{CeO}_2(111)$. As análises de carga de Bader indicam interações de naturezas iônica nos sólidos, e a energia de coesão a d_{av} indicam que a magnitude das interações cresce com a diminuição do raio do cátion, na ordem $\text{Zr}^{4+} < \text{Ce}^{4+} < \text{Ce}^{3+}$.
- (ii) Um estudo da superfície $\text{CeO}_2(111)$ onde foi construído um modelo de *slab* que foi utilizado no estudo da adsorção de átomos de zircônio. A superfície de nove camadas de átomos foi selecionada nesse estudo e mesmo com modificações muito grandes da superfície apresentou-se como modelo de *slab* suficientemente preciso.
- (iii) Um estudo da adsorção de n átomos de Zr sobre $\text{CeO}_2(111)$, que foi o principal foco do trabalho, onde através de análises geométricas, eletrônicas e energéticas foram esclarecidos vários questionamentos em aberto sobre a interação e as estruturas formadas.

Foram calculadas energia de interação acima de 10 eV por átomo de Zr adsorvido ao $\text{CeO}_2(111)$, o que indica fortes interações entre o átomo e a superfície. A natureza dessas interações se deve a transferência de carga dos Zr para a superfície, e também a interação dos Zr oxidado com os O da superfície. Para as estruturas mais estáveis, observa-se a oxidação do Zr para Zr^{4+} e a redução de quatro cátions Ce^{4+} para Ce^{3+} para cada Zr depositado. Sobre $\text{CeO}_2(111)$ reduzido, as cargas efetivas de Bader altamente positiva dos Zr favorecem interações Zr–O com os O^{2-} do sítio hcp, o que também contribuem para as estabilização da interação, e são observadas estruturas muito similares as estruturas Zr–O propostas por Hu *et al.*³⁴ Entretanto, para apenas um átomo de zircônio sobre a superfície não observa-se as estruturas O–Zr–O que só são possíveis quando um agregado com vários átomos de Zr está presente, onde os O que ficam expostos ao vácuo fazem ligações com mais de um Zr. Dois motivos colaboram para o aumento da migração de O para o agregado com o aumento de n : a quantidade de ligações O–Zr aumentam e estabilizam mais os O no agregado do que as ligações O–Ce dentro da superfície, e o aumento da quantidade de Ce^{3+} dentro da superfície que além desestabiliza o sistema devido a tensão expansiva (devido o maior raio do Ce^{3+}) que é reduzido pela migração de O

para o agregado. Dessa forma, com um aumento de n observa-se que as estruturas mais estáveis apontam para a formação de agregados de ZrO_2 sobre a superfície que retiram vários O de dentro da superfície $\text{CeO}_2(111)$. Porém, para as estruturas O–Zr–O observa-se que pela superfície estar muito distorcida os Zr se coordenam em sítios top e bridge.

Apesar dos cátions de Ce^{3+} em $\text{Zr}_n/\text{CeO}_2(111)$ serem muito parecidos com os cátions de Ce_2O_3 , os Zr^{4+} após a adsorção podem apresentar algumas diferenças em relação aos cátions de ZrO_2 . Quando adsorvido na superfície o Zr apresenta uma menor carga de Bader, e em algumas estruturas com maior caráter O–Zr como 1B e 2B, são observadas bandas de condução Zr d localizadas com energia abaixo da banda $\text{Ce } f$ desocupadas dos Ce^{4+} . Essa diferença entre as estruturas Zr–O e O–Zr–O ainda é inexplorada.

Estruturas O–Zr–O além de apresentarem as menores energias também apresentam alturas próximas de 3 Å de acordo com os dados experimentais. Já as estruturas com átomos adsorvidos em agregados metálicos 3D sobre a superfície de $\text{CeO}_2(111)$, como a estrutura 4C, que são comuns em outros metais, não são estáveis para no caso do Zr pois a alta oxidação dos adatomos gera altas repulsões e desestabilizam o sistema. Os Ce^{3+} dentro da superfície demonstram também uma preferência por estar próximos aos Zr^{4+} sobre a superfície, devido uma menor repulsão eletrônica em relação a repulsão com um Ce^{4+} na mesma posição do Ce^{3+} . A penetração dos adatomos de Zr, em geral, é favorável pois além de favorecer as interações Zr–O em relação as Ce–O, respectivamente mais e menor estáveis, também diminuem o estresse expansivo gerado pelos Ce^{3+} dentro da superfície.

A principal modificação induzida pelas Zr na superfície de $\text{CeO}_2(111)$ é a grande quantidade de cátions Ce^{4+} que são reduzidos, e a quantidade de O que migram para a superfície, fazendo com que o material apresente muitas distorções geométricas e características eletrônicas semelhantes ao Ce_2O_3 . Observa-se, também, uma tendência dos átomos de zircônio penetrar na superfície, ocupando sítios de Ce. Porém essa tendência diminui a medida que os O migram para o agregado.

Apesar do caráter desse projeto ser totalmente voltado para a ciência de base, os resultados e conclusões obtidos nesse trabalho podem ser utilizados em ideias para futuras contribuições de caráter mais aplicado.

4.1 Publicações e participações eventos

Participação como coautor do artigo “*From Bulk To Transition-Metal Clusters Supported on the $\text{CeO}_2(111)$ Surface: A Critical Discussion*”¹ na revista *Surface Science*,

¹ No prelo.

realizado em parceria com os membros do grupo: doutorando Rafael Costa Amaral, Dra. Yohanna Seminovski Perez e Prof. Dr. Juarez L. F. da Silva.

Participação como coautor no artigo “*Ab initio Investigation of Zr_n Adatoms on the $CeO_2(111)$ Surface*”, em fase de escrita.

Participação como coautor no artigo “*Adsorption Properties of $(MO_2)_4$ ($M=Ti, Zr, Ce$) Cluster Oxides Supported on $Cu(111)$: a DFT Investigation.*”, em fase de escrita.

Participação como autor no artigo “*Adsorption Properties of $(TiO_2)_4$, $(ZrO_2)_4$ and $(CeO_2)_4$ Cluster Supported on $M(111)$ ($M=Ni, Cu, Pd, Ag, Pt, Au$): a DFT Investigation*”, em fase de pesquisa.

Participação na III Escola de Química Computacional, Faculdade de Filosofia, Ciência e Letras de Ribeirão Preto, onde foi realizado uma apresentação oral e apresentado um poster, ambos intitulados “*Ab Initio investigation of Zr Adatoms on the $CeO_2(111)$ Surface*”.

REFERÊNCIAS

- 1 TROVARELLI, A.; FORNASIERO, P. **Catalysis by ceria and related materials**. 2. ed. London: Imperial College Press, 2013. v. 12. 908 p. (Catalytic Science, v. 12).
- 2 ANDERSON, J. A. **Supported metals in catalysis**. 2. ed. London: Imperial College Press, 2011. v. 11. 580 p. (Catalytic Science Series, v. 11).
- 3 YAO, H.; YAO, Y. Ceria in automotive exhaust catalysts: I. oxygen storage. **J. Catal.**, v. 86, n. 2, p. 254–265, 1984.
- 4 DUPREZ, D.; DESCORME, C.; BIRCHEM, T.; ROHART, E. Oxygen storage and mobility on model three-way catalysts. **Top. Catal.**, v. 16, n. 1, p. 49–56, 2001.
- 5 BUENO-LÓPEZ, A. Diesel soot combustion ceria catalysts. **Appl. Catal., B**, v. 146, p. 1–11, 2014.
- 6 MONTINI, T.; MELCHIONNA, M.; MONAI, M.; FORNASIERO, P. Fundamentals and catalytic applications of CeO₂-based materials. **Chem. Rev.**, v. 116, n. 10, p. 5987–6041, 2016.
- 7 SEO, Y.-S.; SHIRLEY, A.; KOLACZKOWSKI, S. Evaluation of thermodynamically favourable operating conditions for production of hydrogen in three different reforming technologies. **J. Power Sources**, v. 108, n. 1, p. 213–225, 2002.
- 8 JHA, A.; JEONG, D.-W.; JANG, W.-J.; LEE, Y.-L.; ROH, H.-S. Hydrogen production from water-gas shift reaction over Ni–Cu–CeO₂ oxide catalyst: the effect of preparation methods. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 40, n. 30, p. 9209–9216, 2015.
- 9 LOPEZ, N. On the origin of the catalytic activity of gold nanoparticles for low-temperature CO oxidation. **J. Catal.**, v. 223, n. 1, p. 232–235, 2004.
- 10 OUSMANE, M.; LIOTTA, L.; CARLO, G.; PANTALEO, G.; VENEZIA, A.; DEGANELLO, G.; RETAILLEAU, L.; BOREAVE, A.; GIROIR-FENDLER, A. Supported Au catalysts for low-temperature abatement of propene and toluene, as model VOCs: support effect. **Appl. Catal., B**, v. 101, n. 3, p. 629–637, 2011.
- 11 BALL, J. P.; MOUND, B. A.; MONSALVE, A. G.; NINO, J. C.; ALLEN, J. B. Biocompatibility evaluation of porous ceria foams for orthopedic tissue engineering. **J. Biomed. Mater. Res. Part A**, v. 103, n. 1, p. 8–15, 2015.
- 12 DOCKERY, D. W.; POPE, C. A. Acute respiratory effects of particulate air pollution. **Annu. Rev. Public Health**, v. 15, n. 1, p. 107–132, 1994.
- 13 BRUNEKREEF, B.; HOLGATE, S. T. Air pollution and health. **Lancet**, v. 360, n. 9341, p. 1233–1242, 2002.
- 14 BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J. G. L.; MIERZWA, J. C.; BARROS, M. T. L. de; SPANCER, M.; PORTO, M.; NUCCI, N.; JULIANO, N.; EIGER, S. **Introdução à Engenharia Ambiental**. 2. ed. São Paulo: Prentice-Hall, 2005. 336 p.
- 15 ZHANG, C.; MICHAELIDES, A.; JENKINS, S. J. Theory of gold on ceria. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, Royal Society of Chemistry, v. 13, n. 1, p. 22–33, 2011.

- 16 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 $\text{TM}_{13}\text{-CeO}_2(111)$ systems (TM = Pd, Ag, Pt, Au): a DFT+ U investigation. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 17, n. 20, p. 13520–13530, 2015.
- 17 ROH, H.-S.; KOO, K. Y.; YOON, W. L. Combined reforming of methane over co-precipitated Ni–CeO₂, Ni–ZrO₂ and Ni–Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ catalysts to produce synthesis gas for gas to liquid (GTL) process. **Catal. Today**, v. 146, n. 1–2, p. 71–75, 2009.
- 18 PAIER, J.; PENSCHKE, C.; SAUER, J. Oxygen defects and surface chemistry of ceria: quantum chemical studies compared to experiment. **Chem. Rev.**, v. 113, n. 6, p. 3949–3985, 2013.
- 19 KRÖGER, F.; VINK, H. Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids. In: **Solid state physics**. New York: Academic Press, 1956. v. 3, p. 307–435.
- 20 TULLER, H. L.; NOWICK, A. S. Defect structure and electrical properties of nonstoichiometric CeO₂ single crystals. **J. Electrochem. Soc.**, v. 126, n. 2, p. 209–217, 1979.
- 21 PANHANS, M.; BLUMENTHAL, R. A thermodynamic and electrical conductivity study of nonstoichiometric cerium dioxide. **Solid State Ion.**, v. 60, n. 4, p. 279–298, 1993.
- 22 MURGIDA, G.; FERRARI, V.; GANDUGLIA-PIROVANO, M. V.; LLOIS, A. Ordering of oxygen vacancies and excess charge localization in bulk ceria: a DFT+ U study. **Phys. Rev. B**, v. 90, n. 11, p. 115120, 2014.
- 23 NOLAN, M.; PARKER, S. C.; WATSON, G. W. The electronic structure of oxygen vacancy defects at the low index surfaces of ceria. **Surf. Sci.**, v. 595, n. 1, p. 223–232, 2005.
- 24 WANG, L.; MAXISCH, T.; CEDER, G. Oxidation energies of transition metal oxides within the GGA+ U framework. **Phys. Rev. B**, v. 73, n. 19, p. 195107, 2006.
- 25 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. **Phys. Rev. B**, v. 75, n. 4, p. 045121, 2007.
- 26 SHOKO, E.; SMITH, M.; MCKENZIE, R. H. Charge distribution and transport properties in reduced ceria phases: a review. **J. Phys. Chem. Solids**, v. 72, n. 12, p. 1482–1494, 2011.
- 27 NOLAN, M.; FEARON, J. E.; WATSON, G. W. Oxygen vacancy formation and migration in ceria. **Solid State Ion.**, v. 177, n. 35, p. 3069–3074, 2006.
- 28 STEELE, B. C. H.; FLOYD, J. M. Oxygen self-diffusion and electrical transport properties of nonstoichiometric ceria and ceria solid solutions. **Proc. Brit. Ceramic Soc.**, v. 19, p. 55–76, 1971.
- 29 SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Cryst. A**, v. 32, n. 5, p. 751–767, 1976.
- 30 NOLAN, M.; PARKER, S. C.; WATSON, G. W. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 8, p. 216, 2006.
- 31 HU, Z.; METIU, H. Effect of dopants on the energy of oxygen-vacancy formation at the surface of ceria: local or global? **J. Phys. Chem. C**, v. 115, n. 36, p. 17898–17909, 2011.
- 32 YANG, Z.; FU, Z.; ZHANG, Y.; WU, R. Direct CO oxidation by lattice oxygen on Zr-doped ceria surfaces. **Catal. Lett.**, v. 141, n. 1, p. 78–82, 2011.

- 33 PIOTROWSKI, M. J.; TERESHCHUK, P.; Da Silva, J. L. F. Theoretical investigation of small transition-metal clusters supported on the CeO₂(111) surface. **J. Phys. Chem. C**, v. 188, n. 37, p. 21438–21446, 2014.
- 34 HU, S.; WANG, W.; WANG, Y.; XU, Q.; ZHU, J. Interaction of Zr with CeO₂(111) thin film and its influence on supported Ag nanoparticles. **J. Phys. Chem. C**, v. 119, n. 32, p. 18257–18266, 2015.
- 35 WANG, W.; HU, S.; HAN, Y.; PAN, X.; XU, Q.; ZHU, J. Interaction of Zr with oxidized and partially reduced ceria thin films. **Surf. Sci.**, v. 653, n. Supplement C, p. 205–210, 2016.
- 36 BARON, M.; ABBOTT, H.; BONDARCHUK, O.; STACCHIOLA, D.; UHL, A.; SHAIKHUTDINOV, S.; FREUND, H.-J.; POPA, C.; GANDUGLIA-PIROVANO, M. V.; SAUER, J. Resolving the atomic structure of vanadia monolayer catalysts: monomers, trimers, and oligomers on ceria. **Angew. Chem.**, v. 121, n. 43, p. 8150–8153, 2009.
- 37 SKÁLA, T.; TSUD, N.; PRINCE, K. C.; MATOLÍN, V. Interaction of tungsten with CeO₂(111) layers as a function of temperature: a photoelectron spectroscopy study. **J. Phys.: Condens. Matter**, v. 23, n. 21, p. 215001, 2011.
- 38 POPA, C.; GANDUGLIA-PIROVANO, M. V.; SAUER, J. Periodic density functional theory study of VO_n species supported on the CeO₂(111) surface. **J. Phys. Chem. C**, v. 115, n. 15, p. 7399–7410, 2011.
- 39 ZHOU, Y.; ZHOU, J. Ti/CeO_x(111) interfaces studied by xps and stm. **Surf. Sci.**, v. 606, n. 7, p. 749–753, 2012.
- 40 MEINEL, K.; EICHLER, A.; SCHINDLER, K.-M.; NEDDERMEYER, H. STM, LEED, and DFT characterization of epitaxial ZrO₂ films on Pt(111). **Surf. Sci.**, v. 562, n. 1–3, p. 204–218, 2004.
- 41 BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. **Ann. Phys.**, v. 389, n. 20, p. 457–484, 1927.
- 42 AZUMI, T.; MATSUZAKI, K. What does the term “vibronic coupling” mean? **Photochem. Photobiol.**, v. 25, n. 3, p. 315–326, 1977.
- 43 BUSSIÈRE, G.; REBER, C. Coupled excited states in nickel(ii) complexes probed by polarized absorption spectroscopy. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 120, n. 25, p. 6306–6315, 1998.
- 44 YARKONY, D. R. Nonadiabatic quantum chemistry—past, present, and future. **Chem. Rev.**, v. 112, n. 1, p. 481–498, 2012.
- 45 SZABO, A.; OSTLUND, N. S. **Modern quantum chemistry**: introduction to advanced electronic structure theory. New York: Dover Publications, 1996. 480 p.
- 46 SCUSERIA, G. E. Comparison of coupled-cluster results with a hybrid of hartree-fock and density functional theory. **J. Chem. Phys.**, v. 97, n. 10, p. 7528–7530, 1992.
- 47 RAYNE, S.; FOREST, K. Gas phase isomerization enthalpies of organic compounds: A semiempirical, density functional theory, and ab initio post-hartree-fock theoretical study. **J. Mol. Struct. (Theochem)**, v. 948, n. 1, p. 102–107, 2010.
- 48 TONIGOLD, K.; GROß, A. Adsorption of small aromatic molecules on the (111) surfaces of noble metals: a density functional theory study with semiempirical corrections for dispersion effects. **J. Chem. Phys.**, v. 132, n. 22, p. 224701, 2010.

- 49 MUCELINI, J. **A coordenação dos janusenos: uma abordagem teórica do efeito dos ligantes**. 2016. 53 f. Monografia (Especialização) — Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016.
- 50 DA SILVA, J. L. F.; PIOTROWSKI, M. J.; AGUILERA-GRANJA, F. Hybrid density functional study of small Rh_n ($n = 2-15$) clusters. **Phys. Rev. B**, v. 86, n. 12, p. 125430, 2012.
- 51 PIOTROWSKI, M. J.; PIQUINI, P.; SILVA, J. L. F. D. Density functional theory investigation of $3d$, $4d$, and $5d$ 13-atom metal clusters. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 81, p. 155446, 2010.
- 52 PIOTROWSKI, M. J.; PIQUINI, P.; ODASHIMA, M. M.; SILVA, J. L. F. D. Transition-metal 13-atom clusters assessed with solid and surface-biased functionals. **J. Chem. Phys.**, v. 134, n. 13, p. 134105, 2011.
- 53 PIOTROWSKI, M. J.; PIQUINI, P.; ZENG, Z.; SILVA, J. L. F. D. Adsorption of NO on the Rh_{13} , Pd_{13} , Ir_{13} , and Pt_{13} clusters: A density functional theory investigation. **J. Phys. Chem. C**, v. 116, n. 38, p. 20540–20549, 2012.
- 54 FERRANDO, R.; FORTUNELLI, A.; ROSSI, G. Quantum effects on the structure of pure and binary metallic nanoclusters. **Phys. Rev. B**, v. 72, p. 085449, 2005.
- 55 PIOTROWSKI, M. J.; PIQUINI, P.; SILVA, J. L. F. D. Platinum-based nanoalloys $\text{Pt}_n\text{TM}_{55-n}$ (TM = Co, Rh, Au): a density functional theory investigation. **J. Phys. Chem. C**, v. 116, n. 34, p. 18432–18439, 2012.
- 56 DA SILVA, J. L. F.; STAMPFL, C.; SCHEFFLER, M. Adsorption of Xe atoms on metal surfaces: new insights from first-principles calculations. **Phys. Rev. Lett.**, v. 90, n. 6, p. 066104, 2003.
- 57 DA SILVA, J. L. F.; SCHROEDER, K.; BLÜGEL, S. First-principles investigation of the multilayer relaxation of stepped Cu surfaces. **Phys. Rev. B**, v. 69, n. 24, p. 245411, 2004.
- 58 YANG, Z.; WOO, T. W.; BAUDIN, M.; HERMANSSON, K. Atomic and electronic structure of unreduced and reduced CeO_2 surfaces: a first-principles study. **J. Chem. Phys.**, v. 120, p. 7741–7749, 2004.
- 59 DA SILVA, J. L. F.; STAMPFL, C.; SCHEFFLER, M. Xe adsorption on metal surfaces: first-principles investigations. **Phys. Rev. B**, v. 72, n. 7, p. 075424, 2005.
- 60 DA SILVA, J. L. F.; GANDUGLIA-PIROVANO, M. V.; SAUER, J. Formation of the cerium orthovanadate CeVO_4 : DFT+U study. **Phys. Rev. B**, v. 76, n. 12, p. 125117, 2007.
- 61 DA SILVA, J. L. F.; YAN, Y.; WEI, S.-H. Rules of structure formation for the homologous $\text{InMO}_3(\text{ZnO})_n$ Compounds. **Phys. Rev. Lett.**, v. 100, n. 25, p. 255501, 2008.
- 62 O'SHEA, V. A. de la P.; MOREIRA, I. de P. R.; ROLDÁN, A.; ILLAS, F. Electronic and magnetic structure of bulk cobalt: the α , β , and ϵ -phases from density functional theory calculations. **J. Chem. Phys.**, v. 133, p. 024701, 2010.
- 63 SABINO, F. P.; de Oliveira, L. N.; DA SILVA, J. L. F. Role of atomic radius and d -states hybridization in the stability of the crystal structure of M_2O_3 (M = Al, Ga, In) oxides. **Phys. Rev. B**, v. 90, n. 15, p. 155206, 2014.
- 64 THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. **Math. Proc. Camb. Philos. Soc.**, v. 23, n. 05, p. 542, 1927.

- 65 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Phys. Rev.**, v. 136, n. 3B, p. B864–B871, 1964.
- 66 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Phys. Rev.**, v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, 1965.
- 67 VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. **Can. J. Phys.**, v. 58, p. 1200–1211, 1980.
- 68 PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Phys. Rev. Lett.**, v. 77, n. 18, p. 3865–3868, 1996.
- 69 PERDEW, J. P.; WANG, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. **Phys. Rev. B**, v. 45, n. 23, p. 13244–13249, 1992.
- 70 HEYD, J.; SCUSERIA, G. E.; ERNZERHOF, M. Hybrid functionals based on a screened coulomb potential. **J. Chem. Phys.**, v. 118, n. 18, p. 8207–8215, 2003.
- 71 HEYD, J.; SCUSERIA, G. E.; ERNZERHOF, M. Erratum: “Hybrid functionals based on a screened coulomb potential” [J. Chem. Phys. **118**, 8207 (2003)]. **J. Chem. Phys.**, v. 124, n. 21, p. 219906, 2006.
- 72 BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **J. Chem. Phys.**, v. 98, n. 7, p. 5648–5652, 1993.
- 73 BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. II. The effect of the Perdew-Wang generalized-gradient correlation correction. **J. Chem. Phys.**, v. 97, n. 12, p. 9173–9177, 1992.
- 74 BECKE, A. D. Density functional calculations of molecular bond energies. **J. Chem. Phys.**, v. 84, n. 8, p. 4524–4529, 1986.
- 75 HAAS, P.; TRAN, F.; BLAHA, P. Calculation of the lattice constant of solids with semilocal functionals. **Phys. Rev. B**, v. 79, n. 8, p. 085104, 2009.
- 76 PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. **Phys. Rev. B**, v. 23, n. 10, p. 5048–5079, 1981.
- 77 GANDUGLIA-PIROVANO, M. V.; DA SILVA, J. L. F.; SAUER, J. Density-functional calculations of the structure of near-surface oxygen vacancies and electron localization on $\text{ceO}_2(111)$. **Phys. Rev. Lett.**, v. 102, p. 026101, 2009.
- 78 ANISIMOV, V. I.; ZAAEN, J.; ANDERSEN, O. K. Band theory and mott insulators: Hubbard U instead of stoner I. **Phys. Rev. B**, v. 44, p. 943–954, 1991.
- 79 DUDAREV, S. L.; BOTTON, G. A.; SAVRASOV, S. Y.; HUMPHREYS, C. J.; SUTTON, A. P. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: an LSDA+U study. **Phys. Rev. B**, v. 57, p. 1505–1509, 1998.
- 80 FABRIS, S.; VICARIO, G.; BALDUCCI, G.; DE GIRONCOLI, S.; BARONI, S. Electronic and atomistic structures of clean and reduced ceria surfaces. **J. Phys. Chem. B**, v. 109, p. 22860–22867, 2005.
- 81 ANDERSSON, D. A.; SIMAK, S. I.; JOHANSSON, B.; ABRIKOSOV, I. A.; SKORODUMOVA, N. V. Modeling of CeO_2 , Ce_2O_3 , and CeO_{2-x} in the LDA+U formalism. **Phys. Rev. B**, v. 75, p. 035109, 2007.

- 82 BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method. **Phys. Rev. B**, v. 50, n. 24, p. 17953–17979, 1994.
- 83 KRESSE, G.; HAFNER, J. *Ab Initio* molecular dynamics for open-shell transition metals. **Phys. Rev. B**, v. 48, n. 17, p. 13115–13118, 1993.
- 84 KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficient iterative schemes for *Ab Initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. **Phys. Rev. B**, v. 54, n. 16, p. 11169–11186, 1996.
- 85 MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for brillouin-zone integrations. **Phys. Rev. B**, v. 13, p. 5188–5192, 1976.
- 86 HOPPE, R. The coordination number – an “inorganic chameleon”. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 9, n. 1, p. 25–34, 1970.
- 87 HOPPE, R. Effective coordination numbers (ECoN) and mean active fictive ionic radii (MEFIR). **Z. Kristallogr.**, v. 150, n. 1-4, p. 23–52, 1979.
- 88 DA SILVA, J. L. F. Effective coordination concept applied for phase change $(\text{GeTe})_m(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_n$ compounds. **J. Appl. Phys.**, v. 109, n. 2, p. 023502, 2011.
- 89 BADER, R. F. W. Molecular fragments or chemical bonds. **Acc. Chem. Res.**, v. 8, n. 1, p. 34–40, 1975.
- 90 HENKELMAN, G.; ARNALDSSON, A.; JÓNSSON, H. A fast and robust algorithm for bader decomposition of charge density. **Comput. Mater. Sci.**, v. 36, n. 3, p. 354–360, 2006.
- 91 VEGA, D.; ALMEIDA, D. AIM-UC: an application for qtaim analysis. **J. Comput. Methods Sci. Eng.**, v. 14, n. 1-3, p. 131–136, 2014.
- 92 HOFFMANN, R. How chemistry and physics meet in the solid state. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 26, n. 9, p. 846–878, 1987.
- 93 SETYAWAN, W.; CURTAROLO, S. High-throughput electronic band structure calculations: challenges and tools. **Comput. Mater. Sci.**, v. 49, n. 2, p. 299–312, 2010.
- 94 ALDEBERT, P.; TRAVERSE, J.-P. Structure and ionic mobility of zirconia at high temperature. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 68, n. 1, p. 34–40, 1985.
- 95 LOSCHEN, C.; CARRASCO, J.; NEYMAN, K. M.; ILLAS, F. First-principles LDA+U and GGA+U study of cerium oxides: dependence on the effective U parameter. **Phys. Rev. B**, v. 75, p. 035115, 2007.
- 96 GASGNIER, M.; SCHIFFMACHER, G.; CARO, P.; EYRING, L. The formation of rare earth oxides far from equilibrium. **J. Less-Common Met.**, v. 116, n. 1, p. 31–42, 1986.
- 97 WANG, D.; GUO, Y.; LIANG, K.; TAO, K. Crystal structure of zirconia by rietveld refinement. **Sci China Ser A Math**, v. 42, n. 1, p. 80, 1999.
- 98 GUALTIERI, A.; NORBY, P.; HANSON, J.; HRILJAC, J. Rietveld refinement using synchrotron X-ray powder diffraction data collected in transmission geometry using an imaging-plate detector: application to standard m-ZrO₂. **J. Appl. Crystallogr.**, v. 29, n. 6, p. 707–713, 1996.
- 99 YASHIMA, M.; KOBAYASHI, S.; YASUI, T. Crystal structure and the structural disorder of ceria from 40 to 1497 °C. **Solid State Ion.**, v. 177, n. 3–4, p. 211–215, 2006.

- 100 LIDE, D. R. **CRC handbook of chemistry and physics**. Boca Raton: CRC Press, 2005. 2660 p.
- 101 NOLAN, M. Enhanced oxygen vacancy formation in ceria (111) and (110) surfaces doped with divalent cations. **J. Mater. Chem.**, v. 21, p. 9160–9168, 2011.
- 102 SKORODUMOVA, N. V.; BAUDIN, M.; HERMANSSON, K. Surface properties of CeO₂ from first principles. **Phys. Rev. B**, v. 69, p. 075401, 2004.
- 103 DÉSAUNAY, T.; RINGUEDÉ, A.; CASSIR, M.; LABAT, F.; ADAMO, C. Modeling basic components of solid oxide fuel cells using density functional theory: bulk and surface properties of CeO₂. **Surf. Sci.**, v. 606, n. 3–4, p. 305–311, 2012.
- 104 PFAU, A.; SCHIERBAUM, K. The electronic structure of stoichiometric and reduced CeO₂ surfaces: an XPS, UPS and HREELS study. **Surf. Sci.**, v. 321, n. 1, p. 71–80, 1994.
- 105 HAYUN, S.; USHAKOV, S. V.; NAVROTSKY, A. Direct measurement of surface energy of CeO₂ by differential scanning calorimetry. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 94, n. 11, p. 3679–3682, 2011.
- 106 HAYUN, S.; SHVAREVA, T. Y.; NAVROTSKY, A. Nanoceria–energetics of surfaces, interfaces and water adsorption. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 94, n. 11, p. 3992–3999, 2011.
- 107 WANG, Z. L.; FENG, X. Polyhedral shapes of CeO₂ nanoparticles. **J. Phys. Chem. B**, v. 107, n. 49, p. 13563–13566, 2003.
- 108 KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. **Comput. Mater. Sci.**, v. 6, n. 1, p. 15–50, 1996.
- 109 WU, Q.; BA, J.; YAN, X.; BAO, J.; HUANG, Z.; DOU, S.; DAI, D.; TANG, T.; LUO, W.; MENG, D. Insight of Pt-support interaction in S-Pt/Ce_{0.7}Zr_{0.3}O₂ by in situ raman spectroscopy. **Catal. Commun.**, v. 98, p. 34–37, 2017.
- 110 DAPPRICH, S.; FRENKING, G. Investigation of donor-acceptor interactions: a charge decomposition analysis using fragment molecular orbitals. **J. Phys. Chem.**, v. 99, n. 23, p. 9352–9362, 1995.
- 111 SU, Y.-Q.; FILOT, I. A.; LIU, J.-X.; TRANCA, I.; HENSEN, E. J. Charge transport over the defective ceo2 (111) surface. **Chem. Mater.**, v. 28, n. 16, p. 5652–5658, 2016.

Apêndices

APÊNDICE A – PROVAS DOS TEOREMAS DE HOHENBERG–KOHN

Primeiro teorema de Hohenberg–Kohn indica que dois potenciais, distintos por mais de uma constante, ou seja, sistemas que apresentam funções de onda do estado fundamental distintas, não podem apresentar a mesma densidade eletrônica.

Suponha que para dois sistemas distintos, de N elétrons, apresentem dois potenciais externos que diferem por mais de uma constante C qualquer,

$$V_{ext1}(\mathbf{r}) \neq V_{ext2}(\mathbf{r}) + C \quad (\text{A.1})$$

Esses dois sistemas se relacionam a dois hamiltonianos distintos:

$$\widehat{H}_1 = \widehat{F} + \widehat{V}_{ext1} \quad (\text{A.2})$$

$$\widehat{H}_2 = \widehat{F} + \widehat{V}_{ext2}, \quad (\text{A.3})$$

onde $\widehat{F}$ é o funcional exato de energia eletrônica de sistemas de N elétrons. $\widehat{F}$ deve conter todas as interações eletrônicas, com exceção das interações elétron-núcleo, que são incluídas no termo V_{ext} .

Encontrando as autofunções do estado fundamental para os dois hamiltonianos temos:

$$\widehat{H}_1 = E_1^0 |\psi_1\rangle \quad (\text{A.4})$$

$$\widehat{H}_2 = E_2^0 |\psi_2\rangle \quad (\text{A.5})$$

onde as funções de onda $\psi_1 \neq \psi_2$.

A prova de que esses dois sistemas apresentam densidades diferentes ocorre pela redução ao absurdo da consideração:

$$|\psi_1|^2 = |\psi_2|^2 = \rho \quad (\text{A.6})$$

Devido as funções de onda do estado fundamental apresentam a menor energia possível, o valor esperado dos hamiltonianos para função de onda do sistema opostos devem ser maiores que as do seu estado fundamental. Portanto:

$$E_1^0 < \langle \psi_2 | \widehat{H}_1 | \psi_2 \rangle \quad (\text{A.7})$$

$$E_2^0 < \langle \psi_1 | \widehat{H}_2 | \psi_1 \rangle \quad (\text{A.8})$$

Adicionando $0 = \widehat{H}_2 - \widehat{H}_2$ a inequação A.7, e adicionar $0 = \widehat{H}_1 - \widehat{H}_1$ a inequação A.8 não alteramos as inequações, portanto

$$E_1^0 < \langle \psi_2 | \widehat{H}_1 + \widehat{H}_2 - \widehat{H}_2 | \psi_2 \rangle \quad (\text{A.9})$$

$$E_2^0 < \langle \psi_1 | \widehat{H}_2 + \widehat{H}_1 - \widehat{H}_1 | \psi_1 \rangle \quad (\text{A.10})$$

Abrindo os lados direitos das equações A.9 e A.10 em dois termos, encontramos

$$E_1^0 < \langle \psi_2 | \widehat{H}_1 - \widehat{H}_2 | \psi_2 \rangle + \langle \psi_2 | \widehat{H}_2 | \psi_2 \rangle \quad (\text{A.11})$$

$$E_2^0 < \langle \psi_1 | \widehat{H}_2 - \widehat{H}_1 | \psi_1 \rangle + \langle \psi_1 | \widehat{H}_1 | \psi_1 \rangle \quad (\text{A.12})$$

Resolvendo o segundo termo do lado direito das equações A.11 e A.12, e substituindo seus hamiltonianos com as equações A.2 e A.3, respectivamente, obtemos

$$E_1^0 < \langle \psi_2 | \widehat{V}_{ext1} - \widehat{V}_{ext2} | \psi_2 \rangle + E_2^0 \quad (\text{A.13})$$

$$E_2^0 < \langle \psi_1 | \widehat{V}_{ext2} - \widehat{V}_{ext1} | \psi_1 \rangle + E_1^0 \quad (\text{A.14})$$

Utilizando os valores esperados para os potenciais externo na forma na integral e usando a consideração da equação A.6), obtemos

$$E_1^0 < \int (\widehat{V}_{ext1} - \widehat{V}_{ext2}) \rho d\tau + E_2^0 \quad (\text{A.15})$$

$$E_2^0 < \int (\widehat{V}_{ext2} - \widehat{V}_{ext1}) \rho d\tau + E_1^0 \quad (\text{A.16})$$

Somando as equações A.15 e A.16 obtemos

$$E_1^0 + E_2^0 < E_2^0 + E_1^0 + \int (\widehat{V}_{ext1} - \widehat{V}_{ext2} + \widehat{V}_{ext2} - \widehat{V}_{ext1}) \rho d\tau \quad (\text{A.17})$$

E finalmente chegamos ao absurdo

$$E_1^0 + E_2^0 < E_2^0 + E_1^0 \quad (\text{A.18})$$

Conclui-se que a consideração da equação A.6) é um absurdo, portanto, cada potencial (que está relacionado a uma função de onda do estado fundamental) está relacionado a uma única densidade do estado fundamental.

No segundo teorema de Hohenberg–Kohn será provado que a energia do estado fundamental (E_0), é mínimo para a densidade eletrônica exata do estado fundamental,

$E[\rho_0]$. Desde que seja possível obter a sua energia eletrônica com um funcional da densidade eletrônica, tal que

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle \quad (\text{A.19})$$

Sendo a função de onda ψ uma qualquer associada a densidade ρ , e ψ_0 a função de onda do estado fundamental associado a densidade ρ_0 , tomamos que duas possíveis situações.

A primeira situação é quando $\rho \neq \rho_0$, e portanto, pelo primeiro teorema de Hohenberg–Kohn tem-se $\psi \neq \psi_0$, então

$$\langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle > \langle \psi_0 | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi_0 \rangle \quad (\text{A.20})$$

e

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle > \langle \psi_0 | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi_0 \rangle = E[\rho_0] \quad (\text{A.21})$$

e portanto

$$E[\rho] > E[\rho_0] \quad (\text{A.22})$$

A segunda situação é quando $\rho = \rho_0$, e portanto $\psi = \psi_0$, conseqüentemente

$$\langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle = \langle \psi_0 | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi_0 \rangle \quad (\text{A.23})$$

e

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle = \langle \psi_0 | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi_0 \rangle = E[\rho_0] \quad (\text{A.24})$$

e portanto

$$E[\rho] = E[\rho_0] \quad (\text{A.25})$$

Em conclusão, tem-se que

$$E[\rho] \leq E[\rho_0] = \langle \psi_0 | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi_0 \rangle \quad (\text{A.26})$$

Esse teorema permite, a princípio, minimizar o funcional $E[\rho]$ com relação a densidade eletrônica para se obter a densidade do estado fundamental ρ_0 .

APÊNDICE B – DERIVAÇÕES DA METODOLOGIA DE KOHN–SHAM

O formalismo de Kohn–Sham (KS) apresenta uma maneira prática de calcular a energia total e a densidade eletrônica de sistemas multieletrônicos. Para isso a metodologia utiliza a um funcional da densidade eletrônica conforme HK

$$E[\rho] = F[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (\text{B.1})$$

onde $V_{ext}[\rho]$ é o funcional da densidade ρ que retorna a energia da interação dos elétrons (em ρ) com o potencial externo, V_{ext} , enquanto $F[\rho]$ é o funcional universal (para sistemas com o mesmo número de elétrons) da densidade ρ que retorna a energia cinética e das interações intereletrônicas. $F[\rho]$ é expresso como

$$F[\rho] = T_0[\rho] + V_{ee}[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (\text{B.2})$$

onde os dois primeiros termos do lado direito são aproximações para a energia cinética e repulsão entre elétrons, enquanto o ultimo termo é composto da energia de troca, correlação eletrônica e correções para os dois primeiros termos.

Na equação B.2, $T_0[\rho]$ é o funcional que indica a energia total de um sistema de elétrons não interagentes com densidade eletrônica ρ . O sistema de elétrons não interagente de função de onda Ψ^{KS} composta pela spin-orbitais $\{\psi_i\}$ chamados de orbitais de Kohn–Sham. A energia cinética dos elétrons não interagentes é

$$T_0[\rho] = \left\langle \Psi^{\text{KS}} \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \Psi^{\text{KS}} \right\rangle \quad (\text{B.3})$$

A metodologia de KS também expressa a maneira de se obter Ψ^{KS} através da minimização do funcional de energia total $E[\rho]$, que será apresentada posteriormente. Obviamente esse termo é uma aproximação, sendo que as correções necessárias para se obter a energia cinética exata estão no termo E_{xc} .

O segundo termo do lado direito da equação B.2 é a forma clássica da energia de uma densidade eletrônica, devido a repulsão coulombiana entre as cargas dentro da densidade ρ

$$V_{ee}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau d\tau' \quad (\text{B.4})$$

A aproximação desse termo se deve a repulsão intereletrônica, tomada por um campo médio que inclui a repulsão da densidade de carga de uma elétron com ela mesma. Sendo $\{\phi_i\}$ os spin-orbitais ortonormais de Kohn–Sham, de densidade $\rho = \sum_i |\phi_i|^2$, pode-se representar o segundo termo de B.2 como

$$\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau d\tau' = \sum_{i,j} \frac{1}{2} \iint \frac{|\phi_i(\mathbf{r})|^2 |\phi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau d\tau' \quad (\text{B.5})$$

dividindo a somatória tem-se

$$\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau d\tau' = \sum_{i \neq j}^{N,N} \frac{1}{2} \iint \frac{|\phi_i(\mathbf{r})|^2 |\phi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau d\tau' + \sum_i^N \frac{1}{2} \iint \frac{|\phi_i(\mathbf{r})|^2 |\phi_i(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau d\tau' \quad (\text{B.6})$$

onde o primeiro termo do lado direito é a repulsão intereletrônica real e o segundo termo é a autointeração de repulsão. A correção para a aproximação envolvida nesse termo está presente em $E_{xc}[\rho]$.

O terceiro termo da equação B.2, $E_{xc}[\rho]$ é chamado funcional de troca e correlação. Esse termo apresenta além da energia de correção dos termo anteriormente mencionados a energia de troca e de correlação de uma densidade de elétrons $\rho(\mathbf{r})$. A forma desse termo não é conhecida analiticamente para a maioria dos sistemas eletrônicos, porém pode ser aproximada com base na forma dos funcionais de sistemas conhecidos.

Para sistemas eletrônicos de potencial externo V_{ext} , a formulação da energia total de Kohn–Sham é dada por

$$E[\rho] = T_0[\rho] + V_{ee}[\rho] + E_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (\text{B.7})$$

Para encontrarmos a densidade do estado fundamental ρ é necessário encontrar o valor mínimo do funcional. Devido a condição de contorno do número de elétrons N fixo, podemos escrever a lagrangiana em função da densidade ou dos spin-orbitais não interagentes de Kohn–Sham ($\{\phi_i\}$, tais que $\rho = \sum_i^N |\phi_i|^2$)

$$L = E[\rho] - \left(\mu \int \rho d\tau - N \right) = E[\{\phi_i\}] - \left(\sum_i^N \lambda_i \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) d\tau - N \right) \quad (\text{B.8})$$

Minimizando a lagrangiana em relação a um orbital ϕ_j^* qualquer, obtêm-se

$$\frac{\delta L}{\delta \phi_j^*} = \frac{\delta}{\delta \phi_j^*} (E[\{\phi_i\}]) - \frac{\delta}{\delta \phi_j^*} \left[\left(\sum_i^N \lambda_i \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) d\tau - N \right) \right] = 0 \quad (\text{B.9})$$

Será primeiramente resolvido o primeiro termo do lado direito da equação B.9, e posteriormente o segundo termo. Substituindo a expressão da energia total na derivada funcional da energia total, obtemos

$$\frac{\delta E[\{\phi_i\}]}{\delta \phi_j^*} = \underbrace{\frac{\delta T_0}{\delta \phi_j^*}}_{1^\circ} + \underbrace{\frac{\delta V_{ee}}{\delta \phi_j^*}}_{2^\circ} + \underbrace{\frac{\delta E_{ext}}{\delta \phi_j^*}}_{3^\circ} + \underbrace{\frac{\delta E_{xc}}{\delta \phi_j^*}}_{4^\circ} \quad (\text{B.10})$$

A resolução desses quatro termos, será realizada separadamente.

1° A variação de T_0 expresso como funcional de um conjunto de orbitais ortonormais $\{\phi_i\}$ é dada por

$$\delta T_0[\{\phi_i\}] = T_0[\{\phi_i\} + \delta \phi_j^*] - T_0[\{\phi_i\}] \quad (\text{B.11})$$

Expandindo a expressão dos funcionais, dados pela equação B.4, obtêm-se

$$\delta T_0[\{\phi_i\}] = \left(-\frac{1}{2} \sum_i^N \int \phi_i^* \nabla^2 \phi_i d\tau - \frac{1}{2} \sum_i^N \int \delta \phi_j^* \nabla^2 \phi_i d\tau \right) - \left(-\frac{1}{2} \sum_i^N \int \phi_j^* \nabla^2 \phi_i d\tau \right) \quad (\text{B.12})$$

que pode ser reescrito como

$$\delta T_0[\{\phi_i\}] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \int \delta \phi_j^* \nabla^2 \phi_i d\tau \quad (\text{B.13})$$

Considerando a ortogonalidade de $\delta \phi_j$ com todos os orbitais ψ_i tais que $i \neq j$, obtemos

$$\delta T_0[\{\phi_i\}] = -\frac{1}{2} \int \delta \phi_j^* \nabla^2 \phi_j d\tau \quad (\text{B.14})$$

portanto o primeiro termo do lado direito da equação B.10 é dado por

$$\frac{\delta T_0}{\delta \phi_j^*} = -\frac{1}{2} \nabla^2 \phi_j \quad (\text{B.15})$$

2° O segundo termo do lado direito da equação B.10 apresenta a seguinte variação

$$\delta V_{ee}[\{\phi_i\}] = V_{ee}[\{\phi_i\} + \delta \phi_j^*] - V_{ee}[\{\phi_i\}] \quad (\text{B.16})$$

que pode ser expandida utilizando a equação B.6, obtêm-se

$$\begin{aligned} \delta V_{ee} = & \frac{1}{2} \sum_{i,k}^{N,N} \left(\iint \frac{|\phi_i(\mathbf{r})|^2 |\phi_k(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau d\tau' + \iint \frac{|\phi_i(\mathbf{r})|^2 \delta \phi_j^*(\mathbf{r}') \phi_k(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau d\tau' \right. \\ & + \iint \frac{\delta \phi_j^*(\mathbf{r}) \phi_k(\mathbf{r}) |\phi_k(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau d\tau' + \iint \frac{\delta \phi_j^*(\mathbf{r}) \phi_k(\mathbf{r}) \delta \phi_j^*(\mathbf{r}') \phi_k(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau d\tau' \Big) \\ & - \frac{1}{2} \sum_{i,k}^{N,N} \left(\iint \frac{|\phi_i(\mathbf{r})|^2 |\phi_k(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau d\tau' \right) \end{aligned} \quad (\text{B.17})$$

Subtraindo termos idênticos de sinal oposto, considerando a ortogonalidade de $\delta \phi_j^*$ com outros spin-orbitais distintos de j , obtêm-se

$$\begin{aligned} \delta V_{ee} = & \frac{1}{2} \sum_i^N \iint \frac{|\phi_i(\mathbf{r})|^2 \delta \phi_j^*(\mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau d\tau' + \frac{1}{2} \sum_k^N \iint \frac{\delta \phi_j^*(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) |\phi_k(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau d\tau' \\ & + \frac{1}{2} \iint \frac{\delta \phi_j^*(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) \delta \phi_j^*(\mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau d\tau' \end{aligned} \quad (\text{B.18})$$

Somando termos idênticos de B.18 e dividindo pela variação do orbital $\delta \phi_j^*$ obtêm-se o segundo termo do lado direito da equação B.6

$$\frac{\delta V_{ee}}{\delta \phi_j^*} = \sum_i^N \int \frac{|\phi_i(\mathbf{r})|^2 \phi_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau + \frac{1}{2} \int \frac{\delta \phi_j^*(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau \quad (\text{B.19})$$

Devido a variação de $\delta \phi_j^*$ poder ser tão pequena quanto seja necessário, pode-se considerar $\delta \phi_j^* \rightarrow 0$ e reescrever a equação B.19 como

$$\frac{\delta V_{ee}}{\delta \phi_j^*} = \sum_i^N \int \frac{|\phi_i(\mathbf{r})|^2 \phi_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau = \int \frac{\rho(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau \quad (\text{B.20})$$

3° O terceiro termo do lado direito da equação B.10 é a derivada variacional do operador de energia da interação dos elétrons com potencial externo em relação a ϕ_j^* . A variação do potencial externo é

$$\delta V_{ext}[\{\phi_i\}] = V_{ext}[\{\phi_i\} + \delta\phi_j^*] - V_{ext}[\{\phi_i\}] \quad (\text{B.21})$$

Expandindo-se os termos do lado a equação B.21 obtêm-se

$$\delta V_{ext}[\{\phi_i\}] = \left(\sum_i^N \int V_{ext} |\phi_i|^2 d\tau + \sum_i^N \int V_{ext} \delta\phi_j^* \phi_i d\tau \right) - \left(\sum_i^N \int V_{ext} |\phi_i|^2 d\tau \right) \quad (\text{B.22})$$

Subtraindo os termos idêntico e considerando a ortogonalidade de $\delta\phi_j^*$ com demais spin-orbitais, temos

$$\delta V_{ext}[\{\phi_i\}] = \int V_{ext} \delta\phi_j^* \phi_j d\tau \quad (\text{B.23})$$

Com a equação B.23 obtêm-se o terceiro termo do lado direito da equação B.10

$$\frac{\delta E_{ext}}{\delta\phi_j^*} = V_{ext} \phi_j \quad (\text{B.24})$$

4° O último termo é a derivada funcional do funcional de troca e correlação com relação a ϕ_j^* . Esse termo pode ser reescrito como

$$\frac{\delta E_{xc}}{\delta\phi_j^*} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho} \frac{\delta\rho}{\delta\phi_j^*} \quad (\text{B.25})$$

onde a primeira derivada funcional é conhecida como potencial de troca e correlação, que apresenta forma diferentes, dependendo do funcional E_{xc} escolhido, normalmente representa-se

$$\frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho} = V_{xc} \quad (\text{B.26})$$

Na segunda derivada do lado direito da equação B.25 tem-se a derivada funcional da densidade eletrônica ρ em relação a ψ_j^* . A variação de ρ é dada por

$$\delta\rho[\{\phi_i\}] = \rho[\{\phi_i\} + \delta\phi_j^*] - \rho[\{\phi_i\}] \quad (\text{B.27})$$

Pode-se expandir as equações de densidade para se obter

$$\delta\rho[\{\phi_i\}] = \left(\sum_i^N |\phi_i|^2 + \sum_i^N \phi_j^* \phi_i \right) - \sum_i^N |\phi_i|^2 \quad (\text{B.28})$$

Subtraindo termos idênticos e considerado a ortogonalidade dos spin-orbitais na expressão B.22 obtêm-se

$$\delta\rho[\{\phi_i\}] = \phi_j^* \phi_j \quad (\text{B.29})$$

Pode-se então reescrever a segunda derivada de B.25 como

$$\frac{\delta\rho}{\delta\phi_j^*} = \phi_j \quad (\text{B.30})$$

Substituindo as equações B.26 e B.30 na equação B.25 obtêm-se uma expressão para o ultimo termo da equação B.10,

$$\frac{\delta E_{xc}}{\delta \phi_j^*} = V_{xc} \phi_j \quad (\text{B.31})$$

É necessário encontrar a segunda derivada do lado direito da equação B.9. Devido a não variação das constantes N e λ_i , pode-se reescrever esse termo como

$$\frac{\delta}{\delta \phi_j^*} \left[\left(\sum_i^N \lambda_i \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) d\tau - N \right) \right] = \frac{\delta \left(\sum_i^N \lambda_i \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) d\tau \right)}{\delta \phi_j^*} \quad (\text{B.32})$$

Pode-se escrever a variação de $\delta \left(\sum_i^N \lambda_i \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) d\tau \right)$ como

$$\begin{aligned} \delta \left(\sum_i^N \lambda_i \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) d\tau \right) &= \left(\sum_i^N \lambda_i \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) d\tau + \sum_i^N \lambda_i \int \delta \phi_j^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) d\tau \right) \\ &\quad - \left(\sum_i^N \lambda_i \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) d\tau \right) \end{aligned} \quad (\text{B.33})$$

Excluindo os termos idênticos e considerando a ortogonalidade dos orbitais, pode-se reescrever a equação B.33 como

$$\delta \left(\sum_i^N \lambda_i \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) d\tau \right) = \lambda_i \int \delta \phi_j^*(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) d\tau \quad (\text{B.34})$$

Pode-se reescrever a equação B.32 como

$$\frac{\delta}{\delta \phi_j^*} \left[\left(\sum_i^N \lambda_i \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) d\tau - N \right) \right] = \lambda_i \phi_j(\mathbf{r}) \quad (\text{B.35})$$

Substituindo os resultados das equações B.15, B.20, B.24, B.31 e B.35 na equação B.9 obtemos

$$\frac{\delta L}{\delta \phi_j^*} = 0 = -\frac{1}{2} \nabla^2 \phi_j + \int \frac{\rho(\mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau' + V_{ext} \phi_j + V_{xc} \phi_j - \lambda_i \phi_j(\mathbf{r}) \quad (\text{B.36})$$

Definindo o potencial efetivo V_{eff} como

$$V_{\text{eff}} = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau' + V_{ext} + V_{xc} \quad (\text{B.37})$$

e reorganizando os termos da equação B.36, obtemos uma equação de autovalor como a de Schrödinger, chamada equação de Kohn–Sham

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \phi_j(\mathbf{r}) + V_{\text{eff}} \phi_j(\mathbf{r}) = \lambda_i \phi_j(\mathbf{r}) \quad (\text{B.38})$$

Os orbitais de Kohn–Sham são as soluções da equação B.38, a densidade proveniente desses orbitais é a densidade do estado fundamental, que minimiza o funcional da equação B.7. Note que de acordo com as premissas do funcional de energia cinética T_0 , ϕ_j é um orbital de um sistema de elétrons não interagentes. Entretanto a densidade eletrônica é de um sistema de elétrons interagentes.