**Universidade de São Paulo
Instituto de Química de São Carlos**

Israel Rosalino

**Propriedades estruturais e eletrônicas de clusters de
(TiO₂)_n e (CeO₂)_n, n = 1–15, usando a teoria do
funcional da densidade.**

São Carlos

2016

Israel Rosalino

**Propriedades estruturais e eletrônicas de clusters de
(TiO₂)_n e (CeO₂)_n, n = 1–15, usando a teoria do
funcional da densidade.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em ciências.

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Juarez Lopes Ferreira da Silva

Exemplar revisado

O exemplar original encontra-se em
acervo reservado na Biblioteca do

IQSC-USP

São Carlos

2016

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.

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

Rosalino, Israel

Propriedades estruturais e eletrônicas de clusters de $(\text{TIO}_2)_n$ e $(\text{CEO}_2)_n$, $n=1-15$, usando a teoria do funcional da densidade. / Israel Rosalino. — São Carlos, 2016.
96 f.

Dissertação (Mestrado em Físico-Química) — Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2016.

Orientador: Prof. Dr. Juarez Lopes Ferreira da Silva

1. Química Teórica. 2. Estrutura Atômica. 3. Clusters de Dióxido de Titânio. 4. Clusters de Dióxido de Cério. I. Título.

*Dedico esse trabalho aos meus pais, Antonio e Cleusa,
que me ensinaram o que é fé, coragem, hombridade, caridade, amor, caráter e misericórdia.*

Agradecimentos

Agradeço a Deus por permitir que mais uma etapa de minha vida seja concluída de forma justa e honrada. Ao Prof. Dr. Juarez L. F. da Silva, por ter me orientado, ensinado e mostrado o caminho certo para que esse trabalho fosse realizado da melhor forma possível. E também por ter me dado a chance de crescer profissional e intelectualmente.

Aos colegas do grupo de Teoria Quântica de Nanomateriais — QTNano, que contribuíram muito durante esse projeto de mestrado. Principalmente à Postdoc Dra. Yohanna Seminovski Pérez, pelo grande auxílio nas discussões sobre a teoria que envolve esse trabalho.

Agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior — CAPES, pela bolsa de mestrado e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) por fornecer os recursos para manter o parque computacional, também ao Instituto de Química de São Carlos — IQSC, pela infraestrutura onde se localiza o grupo QTNano e ao Centro de Informática de São Carlos — CISC por hospedar o cluster de computadores onde rodamos os nossos cálculos.

Um agradecimento especial à minha família, por todo o incentivo, fé e apoio incondicional que me garantem diariamente, sem o qual não sou nada e não posso nada. Também quero agradecer aos amigos que sempre estiveram a postos para ouvirem e contribuírem em tudo na minha vida, agindo como se fossem também parte da minha família. Principalmente aos amigos de longa data Renato Caio Iezzi e Diego Guedes-Sobrinho, que nunca deixaram de crer em mim.

Obrigado a todos!

*"Combati o bom combate,
completei a jornada,
perseverei na fé!"
2 Timóteo 4:7-8*

Resumo

O uso de dióxidos de metais de transição em aplicações tecnológicas é bastante amplo, pois esses compostos possuem características importantes de semicondutores. Apesar de existir um grande número de estudos experimentais e teóricos, o entendimento das propriedades estruturais e eletrônicas desses compostos ainda não é satisfatória, principalmente quando se envolve o estudo de clusters. Clusters podem ser definidos como uma fase embrionária da matéria, pois são partículas contendo um número muito reduzido de átomos em comparação com partículas macroscópicas. Logo, suas propriedades estruturais e eletrônicas são totalmente distantes da fase cristalina do material, o que permite o desenvolvimento de novos materiais para aplicações tecnológicas. Portanto, existe um grande interesse em compreender as propriedades estruturais e eletrônicas dos clusters. Neste projeto de mestrado temos como objetivo estudar as propriedades estruturais e eletrônicas de clusters de TiO_2 e CeO_2 , usando para isso cálculos de primeiros princípios com base na teoria do funcional da densidade (DFT). Um dos principais problemas no estudo de clusters é a determinação da estrutura atômica, devido as dificuldades experimentais envolvidas em se trabalhar com estruturas tão pequenas. Dessa forma, um dos nossos maiores desafios foi a determinação das estruturas atômicas dos clusters desses dois tipos de dióxidos de metais de transição, uma vez que, o nosso grupo (QTnano) já conta com grande experiência, principalmente no desenvolvimento e implementação de algoritmos de otimização global. Devido as dificuldades envolvidas no estudo de partículas tão pequenas, ficamos restritos ao estudo de clusters com composição $(\text{MO}_2)_n$, com $n = 1-15$, ou seja, os nossos maiores clusters tem um total de 45 átomos, formando estruturas com diâmetro de inferior a 3 nm. Além da obtenção das estruturas, foi realizado o estudo das propriedades eletrônicas, energéticas e vibracionais para cada uma das composições geradas, o que propiciou a melhor compreensão sobre os efeitos eletrônicos nas estrutura atômica dos clusters.

Palavras-chaves: Cluster, Otimização Global, Dióxido de Titânio, Dióxido de Cério.

Abstract

The use of transition metal dioxides in technological applications is wide spread, because these compounds have important characteristics of semiconductors. Although there a large number of theoretical and experimental studies, the acknowledgement about the structural and electronic properties these compounds are not yet satisfactory, especially when studying clusters. Clusters can be defined as an embryonic phase of matter, because they are particles that contain a very small number of atoms in comparison with macroscopic particles. So, the structural and electronic properties are very distinct of the material crystalline phase, when allow the development of new materials in technological applications. Therefore a large interest exist in understanding the structural and electronic properties of clusters. In this master's degree project we have as objective to study the electronic and structural properties of TiO_2 and CeO_2 clusters, using first principle calculations based on the density functional theory (DFT). One of the main problems in the study of clusters is to determine the atomic structure, due the experimental difficult of work with so small particles. Thus, a great challenge was to determine the atomic structures of these two different transition metal dioxides, considering that our group (QTnano), has a large knowledge in the development and implementation of global optimization algorithms. Due the difficulty involved in studying small particles, we were restricted to the clusters of composition $(\text{MO}_2)_n$, with $n = 1-15$. In other words, our largest clusters have 45 atoms and a diameter smaller than 3 nm. Along with securing the structures, we realize the study of electronic, energetic and vibrational properties to each generated composition, providing an understanding of electronic effects in the atomic structure of clusters.

Key-words: Cluster, Global Optimization, Titanium Dioxide, Cerium Dioxide.

Lista de figuras

- Figura 1 – Procedimento autoconsistente para resolução das equações de Kohn-Shan. 28
- Figura 2 – Distribuição aleatória de pontos dentro de uma esfera de raio R . Qualquer ponto que ultrapasse o raio da esfera é descartado e, assim, um novo ponto é gerado aleatoriamente, seguindo os parâmetros de distribuição na esfera, a fim de evitar sobreposição de átomos. 34
- Figura 3 – Esquema de geração de estruturas via crescimento a partir de uma semente, tomando a forma de árvore com a adsorção de novas moléculas na superfície dos clusters. Dentro do círculo em destaque, podemos ver uma variedade de clusters de mesma configuração ($n = 4$), porém com estruturas diferentes. 36
- Figura 4 – Comparação geométrica utilizando um critério de similaridade com base na métrica Euclidiana, para remoção de estruturas muito similares da configuração em estudo. 38
- Figura 5 – Energia total relativa dos clusters de TiO_2 em função do número de de estruturas do composto. A energia total relativa é dada em meV/n , onde n representa o número de unidades de TiO_2 dentro da estrutura do cluster. 40
- Figura 6 – Configuração de mínimos globais e isômeros mais relevantes para clusters de $(\text{TiO}_2)_n$, com n variando de 1-15, dentro de um intervalo de análise de 2,00 meV. A comparação feita se baseia na energia total relativa, onde a energia da estrutura mais estável é considerada como o zero de energia e, dessa forma, todas as estruturas do sistema em estudo são comparadas em relação a estrutura mais estável. 41
- Figura 7 – Em (a) temos a distribuição dos valores da distância média de ligação em Å, dentro de cada configuração de $(\text{TiO}_2)_n$, com n variando de 1-15, sendo que a linha vermelha indica os valores para os clusters de estrutura de mínimos globais putativos. Em (b) e em (c) também temos a distribuição dos valores de distância média de ligação, porém nesses casos são para as espécies que compõem o cluster, ou seja, distância média de ligação para Ti e para O respectivamente. 43

Figura 8	– Em (a) temos a distribuição dos valores médios de número de coordenação com unidade baseada no número de vizinhos mais próximos (NNN - do inglês - <i>Number of Nearest Neighbours</i>), dentro de cada configuração de $(\text{TiO}_2)_n$, com n variando de 1-15, com a linha vermelha indicando o número de coordenação para as estruturas de mínimos globais putativos. O mesmo raciocínio ocorre em (b) e em (c), sendo que nesse caso são para as espécies que compõem o cluster, ou seja, Ti e O respectivamente.	44
Figura 9	– Parâmetro de ordem química das ligações M-O $\times$ Número de Unidades de TiO_2	47
Figura 10	– Raio $\times$ Número de Unidades de TiO_2 . A linha vermelha corresponde a tendência quase linear do comportamento das estruturas mais estáveis e os pontos em vermelho correspondem as estruturas de mínimos globais putativos propriamente ditas.	49
Figura 11	– Energia de Ligação $\times$ Número de Unidades de TiO_2 . A linha vermelha corresponde ao comportamento da energia das estruturas mais estáveis e os pontos em vermelho correspondem as estruturas de mínimos globais putativos propriamente ditas. As linhas pontilhadas em amarelo e verde correspondem respectivamente ao valores de energia de ligação calculadas para o bulk de Rutila e Anatase	50
Figura 12	– Densidade de estados para as 15 diferentes configurações de estruturas de mínimos globais putativos do TiO_2 , sendo que cada linha corresponde a um dos sistemas, iniciando em $n = 1$ até $n = 15$. A linha pontilha indica onde se encontra o zero de energia.	52
Figura 13	– Energia total relativa dos clusters de CeO_2 em função do número de de estruturas do composto. A energia total relativa é dada em meV/n, onde n representa o número de unidades de CeO_2 dentro da estrutura do cluster.	57
Figura 14	– Mínimos globais putativos e os isômeros mais relevantes para clusters de $(\text{CeO}_2)_n$, com n variando de 1-15, dentro de um intervalo de análise de 2,00 meV. A comparação feita se baseia na energia total relativa, onde a energia da estrutura mais estável é considerado como o zero de energia e, dessa forma, todas as estruturas do sistema em estudo são comparadas em relação a estrutura mais estável.	58
Figura 15	– Em (a) temos a distribuição dos valores da distância média de ligação em Å, dentro de cada composição de $(\text{CeO}_2)_n$, com n variando de 1-15, sendo que a linha vermelha indica os valores para os clusters de estruturas de mínimos globais putativos. Em (b) e em (c) também temos a distribuição dos valores de d_{av} , porém nesses casos são para as espécies que compõem o cluster, ou seja, d_{av} para Ce e para O respectivamente.	60

Figura 16	– Em (a) temos a distribuição dos valores médios de número de coordenação com unidade baseada no número de vizinhos mais próximos (NNN - do inglês - <i>Number of Nearest Neighbours</i>), dentro de cada composição de $(\text{CeO}_2)_n$, com n variando de 1-15, com a linha vermelha indicando o número de coordenação para as estruturas de mínimos globais putativos. O mesmo raciocínio ocorre em (b) e em (c), sendo que nesse caso são para as espécies que compõem o cluster, ou seja, Ce e O respectivamente.	61
Figura 17	– Parâmetro de ordem química das ligações M-O $\times$ Número de Unidades de CeO_2	64
Figura 18	– Raio $\times$ Número de Unidades de CeO_2 . A linha vermelha corresponde a tendência quase linear do comportamento das estruturas mais estáveis e os pontos em vermelho correspondem as estruturas de mínimos globais putativos propriamente ditas.	65
Figura 19	– Energia de Ligação $\times$ Número de Unidades de CeO_2 . A linha vermelha corresponde ao comportamento da energia das estruturas mais estáveis e os pontos em vermelho correspondem as estruturas de mínimos globais putativos propriamente ditas. A linha pontilhada em preto corresponde à energia de ligação calculada para o bulk de Fluorita.	66
Figura 20	– Densidade de estados para as 15 diferentes composições de estruturas de mínimos globais putativos do CeO_2 , sendo que cada linha corresponde a um dos sistemas, iniciando em $n = 1$ até $n = 15$. A linha pontilhada indica onde se encontra o zero de energia.	67
Figura 21	– Frequência Vibracional para os clusters de TiO_2 (curva azul) e CeO_2 (curva verde).	71
Figura 22	– Energia relativa (meV) $\times$ Diferentes estruturas calculadas.	83

Lista de abreviaturas e siglas

DFT	<i>Density Functional Density</i> — Teoria do funcional de densidade.
FHI-aims	<i>Fritz Haber Institute-ab initio molecular simulations</i> .
GOTNano	<i>Global Optimization and Thermodynamics of Nanoclusters</i> - Otimização global e termodinâmica de nanoclusters.
TGA	<i>Tree Growth Algorithm</i> — Algoritmo de crescimento em árvore.
BO	Born-Oppenheimer.
HF	Hartree-Fock.
HK	Hohenberg-Kohn.
F_{HK}	Funcional de Hohenberg-Kohn.
KS	Kohn-Sham.
LDA	<i>Local Density Approximation</i> — Funcional para a aproximação da densidade local.
GGA	<i>Generalized Gradient Approximation</i> — Funcional para a aproximação do gradiente generalizado.
PW91	Funcional de troca e correlação Perdew-Wang 91.
PBE	Funcional de troca e correlação John P. Perdew, Kieron Burke e Matthias Ernzerhof.
NAO	<i>Numerical Atomic-centered Orbitals</i> — Orbitais numéricos centrados no átomo.
SCF	<i>Self-Consistent Field</i> — Campo autoconsistente.
NC	Número de coordenação.

EL	Energia de ligação.
BC	Banda de condução.
BV	Banda de valência.
HOMO	<i>Highest occupied molecular orbital</i> – Orbital molecular ocupado de energia mais alta.
LUMO	<i>Lowest unoccupied molecular orbital</i> – Orbital molecular não ocupado de energia baixa.
FV	Frequência vibracional.

Lista de símbolos

Ti	Átomo de Titânio.
Ce	Átomo de Cério.
O	Átomo de Oxigênio.
M	Átomo de metal na configuração.
n	Número de unidades de metal na configuração de um cluster.
M	Número de núcleos.
N	Número de elétrons.
m_e	Massa do elétron.
$\hbar$	Constante de Planck reduzida.
$\hat{H}$	Operador Hamiltoniano.
$\rho(\mathbf{r})$	Densidade eletrônica.
$\rho'(\mathbf{r})$	Densidade eletrônica qualquer.
r_{ij}	Distância entre os átomos i e j .
ΔE_{tot}	Energia relativa entre diferentes configurações.
d_{av}	Distancia média de ligação.
d_{av}^i	Distancia média de ligação ponderada do átomo i .
σ	Peso estatístico das ligações metal-oxigênio.
R	Raio.
R_{av}	Raio médio.

R_1	Raio inicial.
R_2	Diâmetro do cluster.
R_{at}	Parâmetro de corte no cálculo do número de coordenação.
R_{prox}	Menor distância de um átomo em relação ao centro de massa da esfera.
R_{dist}	Maior distância de um átomo em relação ao centro de massa da esfera.
E_{gap}	Energia de <i>band gap</i> .

Sumário

1	Introdução	15
1.1	Motivação e Justificativa	15
1.2	Clusters	17
1.3	Método e Implementação computacional	17
1.4	Geração de Estruturas	18
1.5	Objetivos	19
2	Metodologia	20
2.1	Introdução	20
2.2	O Problema de muitos corpos	21
2.3	Aproximação de Born-Oppenheimer	22
2.4	Teoria do funcional da densidade	23
2.4.1	Os Teoremas de Hohenberg e Kohn:	23
2.4.2	O formalismo de Kohn-Sham	26
2.4.3	Aproximação para o funcional de troca e correlação	29
2.5	Funções base.	31
2.6	Problema de otimização global	33
2.6.1	Estruturas randômicas	33
2.6.2	Tree growth algorithm combinado com métrica Euclidiana	35
2.6.3	Critério de similaridade	36
2.6.4	Crossover	38
3	Resultados	39
3.1	Clusters de $(\text{TiO}_2)_n$	39
3.1.1	Análise das características estruturais dos clusters de TiO_2	42
3.1.2	Análise das energias dos clusters de TiO_2	49
3.1.3	Densidade de estados dos clusters de TiO_2	51
3.1.4	Mínimos globais putativos para clusters de TiO_2	54
3.2	Clusters de $(\text{CeO}_2)_n$	56
3.2.1	Análise das características estruturais dos clusters de CeO_2	59
3.2.2	Análise das energias dos clusters de CeO_2	65
3.2.3	Densidade de estados dos clusters de CeO_2	67
3.2.4	Mínimos globais putativos para clusters de CeO_2	69

3.3	Frequência vibracional para os clusters de TiO_2 e CeO_2	70
4	Conclusão	73
	Referências	75
	APÊNDICE A Testes de convergência.	81
	APÊNDICE B Especificações técnicas.	85

Capítulo 1

Introdução

Neste capítulo apresentamos as motivações para o estudo das propriedades eletrônicas e estruturais dos clusters de MO_2 , sendo $\text{M} = \text{Ti}$ e Ce ; estado da arte; e os objetivos do projeto. Sendo dividido em (1.1) Motivação e Justificativa; (1.2) Clusters; (1.3) Geração de estruturas; (1.4) Método e Implementação Computacional; (1.5) Objetivos.

1.1 Motivação e Justificativa

O estudo de dióxidos com composição MO_2 teve um grande crescimento com as importantes descobertas feitas sobre o TiO_2 . Esse composto semicondutor, teve as atenções voltadas para si, a partir da década de 1970, com a descoberta feita por Fujishima e Honda (1), que mostraram que eletrodos desse composto eram capazes de quebrar a molécula de água por meio de foto-indução. (1–5) Dessa forma iniciou-se uma busca para descobrir compostos com características semelhantes (6), propiciando assim, uma ampla utilização de dióxidos de metais de transição em vários ramos da tecnologia. Atualmente a aplicabilidade desses compostos se encontra principalmente na produção de pigmentos, células fotovoltaicas (7,8), fotocatalisadores (9–11), sensores de gases, cerâmicas em geral (12), indústria automotiva, produtos farmacêuticos (13), oxidantes de moléculas orgânicas na agricultura (14) e indústria petroquímica como catalisadores. (15)

Impulsionado pela importância tecnológica e histórica do TiO_2 e devido ao grande uso de dióxidos de metais de transição na indústria, estudamos neste trabalho as propriedades eletrônicas e estruturais de dois dióxidos, sendo um deles o próprio TiO_2 e o outro o CeO_2 . Esses dois compostos são classificados como semicondutores, sendo que a característica que define o que é um semicondutor é que entre a banda de valência e a banda de condução dos mesmos existe o chamado *band gap* ou banda proibida, que resumidamente corresponde a diferença de energia existente entre essas bandas. Como as características eletrônicas de um composto são fortemente ligadas com suas características estruturais, existe dessa forma uma grande ne-

cessidade de compreensão da estrutura eletrônica desses compostos.

O TiO_2 possui várias formas cristalinas: *rutila*, *anatase*, *brookita*, *columbita*, *baddeleyita*, *cotunnita*, *pirita* e a *fluorita* (16,17), porém somente três dessas formas cristalinas ocorrem de forma natural, e são elas a *rutila*, a *anatase* e a *brookita*. (18,19) A fase *anatase* possui cristais tetragonais octaedros (20,21) e é muito utilizada como um fotodegradador de pesticidas. (22) A *brookita* por outro lado possui cristais ortorrômbicos e seu uso na indústria ocorre como catalisador sensível à luz porém, devido sua pequena ocorrência na natureza, esse composto geralmente tem suas partículas sintetizadas em laboratório. (23)

O *band gap* experimental para a estrutura mais estável do TiO_2 varia entre 3,0–3,2 eV (24–26), que não é considerada uma variação muito grande. (1–3, 14, 22, 27, 28) Outra característica ligada a forma cristalina é a estabilização das partículas, sendo que para a *rutila* somente ocorre em partículas com tamanho superior à 35 nm, enquanto para a *anatase* ocorre em torno de 11 nm e para a *brookita* entre 11-35 nm. Porém o controle energético e estrutural para que essa estabilização ocorra na *anatase* e na *brookita* é maior. (29,30)

O CeO_2 é um dióxido formado por um metal da família dos lantanídeos, sendo conhecido como uma terra rara (31) e possui somente uma estrutura cristalina, conhecida como fluorita (32), que é uma rede cúbica de face centrada, bastante comum entre os MO_2 utilizados em materiais cerâmicos. Essas partículas de CeO_2 são sintetizadas em laboratório, e para isso se usa de uma técnica conhecida como microemulsão, onde se adiciona hidróxido de amônio para precipitar as partículas de CeO_2 em tolueno, sendo depois lavadas com acetona e água para poder dessa forma remover o surfactante usado no processo. (33)

O *band gap* experimental do CeO_2 se dá em 3,19 eV (34), que é bastante próximo ao do TiO_2 . A importância tecnológica do CeO_2 tem grande aplicabilidade na indústria, uma vez que o mesmo é um excelente absorvente de luz ultra-violeta, suporta catálise de outros metais (35–38), age como catalisador em escapamentos de automóveis (39–41), armazenador de oxigênio para auxiliar combustões serem o mais completas possíveis (42) e agir como um agente de degradação de matéria orgânica via a produção de oxigênio. (43)

Então devido a grande aplicabilidade desses compostos, a cada dia tem-se estudado mais profundamente as suas características eletrônicas, sendo que para isso deve-se compreender como a estrutura atômica desses compostos se comporta. Uma forma muito promissora de se analisar as propriedades eletrônicas desses dióxidos é através do estudo dos clusters. Os clusters podem ser definidos como pequenos aglomerados de átomos ou moléculas, onde podemos estudar o crescimento estrutural de um composto passo a passo, com a adição de mais átomos ou moléculas em sua estrutura. Assim uma boa maneira para se aplicar um estudo sistemático dessa forma é com o uso de uma abordagem computacional, que foi a estratégia que aplicamos nesse trabalho. Essa abordagem será explicada mais à frente.

1.2 Clusters

Pode-se definir um cluster atômico como sendo um aglomerado de átomos, que se difere de moléculas pois não existe livre na natureza, ou seja, o mesmo é sintetizado artificialmente. Um fator importante referente aos clusters quando comparados com moléculas é que o tamanho e sua composição podem ser variados, enquanto que para moléculas essas características são fixas. (44)

Dessa forma conseguimos gerar estruturas que não seriam estáveis naturalmente, nos possibilitando analisar as propriedades eletrônicas de um determinado composto. Essa análise ajuda entender se a estrutura possui mais isômeros, fornecendo assim uma amplitude maior no estudo estrutural das partículas. Compreendendo bem a parte estrutural atômica de um composto, conseguimos compreender melhor suas propriedades eletrônicas também. (44)

Além de se diferenciar das moléculas, os clusters também se diferenciam de outros dois tipos de estruturas, que são os nanoclusters e as nanopartículas, sendo que a principal diferença se dá referente ao tamanho. (45) Nesse trabalho adotamos previamente que os clusters são partículas que não chegam a ter 1 nm de diâmetro, enquanto que os nanoclusters podem ser considerados clusters definidos dentro da unidade nanométrica, variando o seu diâmetro de 1 a 10 nm. Por sua vez, as nanopartículas são maiores ainda, possuindo um diâmetro de 10 a 100 nm. (44) O tamanho dessas partículas é influenciado diretamente pelo número de átomos na estrutura, ou seja, podemos encontrar nanopartículas com centenas de dezenas de átomos, enquanto que os clusters geralmente se mantêm próximo a casa de dezenas de átomos.

Ainda falando das características que podem ser aplicadas aos clusters, temos um controle exato de átomos que vão sendo adicionado em sua estrutura, o que garante um estudo sistemático da construção do mesmo. Com essa precisão, pode-se compreender melhor as variações de propriedades ópticas, magnéticas, eletrônicas e de distância interatômica, conforme o tamanho do cluster aumenta com a adição de novos átomos e moléculas. (44)

1.3 Método e Implementação computacional

Técnicas experimentais, como por exemplo a DRX (Difração de Raio-X) e a HRTEM (do inglês – *High-Resolution Transmission Electron Microscopy* – Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução), são muito boas para o estudo das características estruturais de sistemas com centenas de milhares de átomos, porém são menos eficazes para sistemas com números de átomos perto da casa de dezenas, como é o caso de um cluster. Dessa forma os dados colhidos empiricamente muitas vezes só podem ser estudados com o uso de modelos teóricos e resultados de simulações computacionais. Logo, existe a necessidade de se usar, ou então de se desenvolver, outros métodos para análise desses sistemas menores.

O ponto de partida para conseguir compreender o comportamento dos átomos, moléculas, sólidos e partículas é calcular a energia total de um sistema (46), e uma forma para se determinar isso é com a resolução da equação de Schrödinger. Um grande problema para se resolver essa equação é que ela só possui solução analítica para sistemas hidrogenóides, havendo necessidade de se conhecer a função de onda para sistema com muitos elétrons. Logo necessitamos de uma metodologia que seja abrangente no campo da mecânica quântica.

Nesse projeto, a metodologia usada é a DFT (do inglês – *Density Fuctional Theory* – Teoria do Funcional de Densidade), que se baseia no formalismo de Hohenberg e Kohn (HK)(47) e de Kohn e Sham (KS)(48), para resolver uma equação análoga à equação de Schrödinger. Para isso utilizamos cálculos computacionais implementados com o código FHI-aims (do inglês – *Fritz Haber Institute ab initio molecular simulations*), o qual permite aplicar cálculos de primeiros princípios.

1.4 Geração de Estruturas

Sendo esse, um trabalho puramente computacional, foi preciso construir as estruturas de TiO_2 e CeO_2 átomo-a-átomo. Para isso usamos uma estratégia dividida em três passos, para termos um amplo número de estruturas representativas. O primeiro passo foi auxiliado pelo código GOTnano (do inglês – *Global Optimization and Thermodynamic of nanomaterials*) (49,50), desenvolvido dentro do nosso próprio grupo. Esse código se usa de uma caixa esférica com um raio predeterminado, onde ocorrem os sorteios aleatórios de posições dos átomos que irão compor os clusters, gerando dessa forma milhares de estruturas.

O segundo passo corresponde à utilização do algoritmo de crescimento em árvore, ou TGA (do inglês – *Tree Growth Algorithm*)(51), que baseia-se em considerar um cluster de $(\text{MO}_2)_n$ como se o mesmo fosse uma semente, ou seja, a estrutura que serve de base para o crescimento da partícula. A estrutura cresce em ramos, sendo que para essa caracterização uma molécula de MO_2 é adsorvida na superfície do cluster em estudo. Dessa forma, são gerados milhares de clusters de mesma configuração, crescendo com uma unidade a mais de MO_2 (ramo) em sua estrutura, levando assim à ideia de uma árvore que cresce ramo-por-ramo. Esse segundo passo é importante, pois se usa das estruturas mais representativas geradas no primeiro passo, a fim de aumentar o número de clusters por configuração, porém, partindo de estruturas já otimizadas. Isso foi de extrema importancia, pois diminuiu em muito o esforço computacional durante os cálculos de estrutura eletrônica, uma vez que tínhamos estruturas mais bem otimizadas.

O terceiro passo se baseou em usar estruturas já disponibilizadas na literatura científica para TiO_2 (51) (composto já amplamente discutido), para fazermos cálculos de caráter comparativo, entre as estruturas já publicadas e as que geramos através das duas estratégias mencionadas

anteriormente e, assim, analisarmos o quanto semelhante se dão os resultados.

Ao final de cada passo, também nos preocupamos em somente manter nos sistemas as estruturas mais representativas, sendo preciso a implementação de um processo de análise de similaridade. Usamos para isso um procedimento que se baseia na análise comparativa das estruturas dos clusters via o uso de métrica euclidiana. (52)

1.5 Objetivos

Existem diversos trabalhos sobre o estudo de clusters de dióxidos de metais de transição, principalmente para o TiO_2 . Porém, muito poucos trabalhos abrangem o estudo dos clusters de CeO_2 , sendo que os encontrados na literatura científica, em sua grande maioria, somente foram feitos para partículas que contam geralmente com 5 unidades de CeO_2 na estrutura dos clusters, sendo necessário então um estudo mais aprofundado referente as propriedades eletrônicas e energéticas dos clusters desse composto em relação a estrutura e tamanho das partículas.

Podemos definir então, como sendo os objetivos deste trabalho de mestrado:

- Obter as estruturas de mínimos globais putativos para $(\text{TiO}_2)_n$ e $(\text{CeO}_2)_n$ com $n = 1-15$.
- Estudar as propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas em função do tamanho dos clusters.

Capítulo 2

Metodologia

Este capítulo está dividido em seis partes: (2.1) Introdução; (2.2) O Problema de Muitos Corpos; (2.3) Aproximação de Born-Oppenheimer; (2.4) Teoria do Funcional da Densidade; (2.5) Implementação Computacional; (2.6) Problema de Otimização Global.

2.1 Introdução

As estruturas dos clusters geradas nesse projeto possuem no máximo 45 átomos, o que leva a dimensões bastante reduzidas, sendo que nenhum deles possui tamanho superior a 3 nm de diâmetro. Escolhemos trabalhar com clusters que possuem essas dimensões, pois isso ajuda a compreender como variam as propriedades estruturais e eletrônicas dessas partículas a um nível tão reduzido que nem sempre as metodologias experimentais conseguem alcançar.

Dessa forma, necessitamos de uma metodologia alternativa, que nos possibilite o estudo de partículas a esse nível tão reduzido de átomos. Empregamos nesse projeto uma estratégia que se baseia no tratamento quântico de nossos clusters, onde possamos analisar os efeitos eletrônicos na estrutura dessas partículas conforme as mesmas crescem, ou seja, conforme se tem o aumento do número de núcleos e elétrons nos clusters. Existe então a necessidade de encontrarmos uma solução para o problema de muitos corpos, pois dessa forma conseguimos determinar a energia total do sistema.

Uma das metodologias mais utilizadas no campo do tratamento quântico de sistemas pequenos é a teoria do funcional da densidade (DFT—do inglês—*Density Functional Theory*) (53–56), que consiste em um método que busca obter uma solução para o problema de muitos corpos com o uso da densidade eletrônica do sistema. Para isso se tem a resolução das equações de Kohn-Sham (KS) (48), dentro de um campo autoconsistente (SCF) (57,58).

2.2 O Problema de muitos corpos

Para compreender o comportamento atômico de moléculas, clusters, nanopartículas, superfícies e sólidos, faz-se necessário o estudo das interações que envolvem núcleos e elétrons. Dessa forma, um dos meios que se tem para a obtenção da energia total de um sistema com N elétrons e M núcleos é a resolução da equação de Schrödinger independente do tempo (59–61) e não relativística:

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

sendo $\{\mathbf{r}\}$ as coordenadas ($\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$) para N elétrons e $\{\mathbf{R}\}$ as coordenadas ($\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M$) para M núcleos. $\hat{H}$ é o operador Hamiltoniano e corresponde a um problema de muitos corpos que contém todas as interações do sistema, ou seja, $\hat{H}$ é dado por:

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

Vale ressaltar que a abreviação das equações provenientes do operador Hamiltoniano são baseadas em sistemas unitários, sendo assim, o módulo da carga de elétrons ($|e|$), a massa do elétron (m_e) e a constante ($\hbar$), tem valor igual a uma unidade. O comprimento será dado em bohr ($1 \text{ bohr} = 0,529177 \text{ \AA}$) e a energia em Hartree ($1 \text{ Hartree} = 2 \text{ Rydberg}$, sendo que no estado fundamental a energia do átomo de hidrogênio corresponde a -1 Rydberg). O sistema eletrostático Gaussiano usa $4\pi\epsilon_0 = 1$. Podemos separar o operador Hamiltoniano em uma parte cinética (os dois primeiros termos da equação 2.2) e outra potencial (os três últimos termos da equação 2.2).

Dessa forma, podemos definir o primeiro termo do operador Hamiltoniano como a energia cinética nuclear, dado por:

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

sendo o $\nabla_{\mathbf{R}_\alpha}^2$ o operador Laplaciano em que a diferenciação implícita é realizada em relação às coordenadas do α -ésimo núcleo na posição $\mathbf{R}_\alpha$. O termo M_α corresponde à massa de cada núcleo.

O segundo termo de $\hat{H}$ indica a energia cinética dos elétrons.

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

e a diferenciação implícita no operador Laplaciano, $\nabla_{\mathbf{r}_i}^2$, é realizada em relação às coordenadas do i -ésimo elétron na posição $\mathbf{r}_i$.

O primeiro termo da parte potencial, corresponde à energia potencial associada à interação eletrostática entre os elétrons e os núcleos, sendo escrito da seguinte forma:

$$\hat{V}_{ne} = \sum_{\alpha=1}^M \sum_{i=1}^N -\frac{Z_\alpha}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_i|}, \quad (2.5)$$

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

O segundo termo da parte potencial é a energia potencial de interação entre os elétrons:

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (2.6)$$

onde i e j são os índices dos elétrons.

O terceiro termo da parte potencial, corresponde a energia potencial de interação Coulombiana entre os núcleos:

$$\hat{V}_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|}, \quad (2.7)$$

sendo α e β a designação para os núcleos.

2.3 Aproximação de Born-Oppenheimer

Uma das primeiras⁹ e também uma das mais importantes aproximações aplicadas à solução da equação de Schrödinger independente do tempo, foi a aproximação de Born-Oppenheimer (BO) (59–62), que permite desacoplar o movimento dos núcleos e dos elétrons.

Essa aproximação fornece excelentes resultados para um grande número de sistemas, sendo que ela se baseia no fato dos núcleos possuírem massa muito maior do que a dos elétrons (pelo menos 1886 vezes, comparando a massa do núcleo de um átomo de hidrogênio com massa de um elétron). De um ponto de vista dinâmico, há uma separação significativa na escala temporal de resposta dos núcleos e elétrons, de tal forma que dentro dessa aproximação os núcleos são considerados estacionários em relação aos elétrons, que por sua vez se arranjam instantaneamente para o seu estado fundamental para cada configuração nuclear.

Assim, a função de onda total $\Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\})$ pode ser escrita como o produto de uma função de onda eletrônica $\psi(\{\mathbf{r}\}, \mathbf{R})$ por uma outra função de onda nuclear $X(\{\mathbf{R}\})$.

$$\Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) = X(\{\mathbf{R}\})\psi(\{\mathbf{r}\}, \mathbf{R}), \quad (2.8)$$

sendo que a função de onda eletrônica corresponde aos estados eletrônicos para as posições dos núcleos fixos em $\mathbf{R}$, ou seja, há uma dependência paramétrica com cada configuração nuclear associada a uma função de onda. Substituindo então a equação 2.8 em 2.1, torna-se possível desmembrar o Hamiltoniano em duas partes, uma eletrônica e outra nuclear, ou seja $\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_n$, e tratarmos as mesmas de forma separada. Obtemos assim duas novas equações, sendo uma eletrônica (2.9) e a outra nuclear (2.10), respectivamente:

$$\hat{H}_e \psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) = E \psi(\{\mathbf{r}\}, \mathbf{R}), \quad (2.9)$$

$$\hat{H}_n \chi(\{\mathbf{R}\}) = E_n \chi(\{\mathbf{R}\}) \quad (2.10)$$

Como os núcleos são tidos como fixos, o termo cinético nuclear no Hamiltoniano pode ser negligenciado, assim como o termo potencial nuclear torna-se uma constante. Dessa forma, o Hamiltoniano torna-se puramente eletrônico e, assim, temos um problema de N elétrons frente a um campo externo gerado por M núcleos:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}. \quad (2.11)$$

Já no Hamiltoniano nuclear, observa-se o aparecimento de um termo que envolve energia eletrônica, E_e , que nada mais é do que o potencial eletrônico sentido pelos núcleos:

$$\hat{H}_n = \hat{T}_n + \hat{V}_{nn} + E_e. \quad (2.12)$$

substituindo o operador Hamiltoniano nuclear na equação de Schrödinger, proveniente do desmembramento do Hamiltoniano em uma parte eletrônica e outra nuclear, obtemos então a seguinte expressão:

$$[\hat{T}_n + \hat{V}_{BO}(\{\mathbf{R}\})]\chi(\{\mathbf{R}\}) = E_n\chi(\{\mathbf{R}\}), \quad (2.13)$$

sendo

$$\hat{V}_{BO}(\{\mathbf{R}\}) = \hat{V}_{nn}(\{\mathbf{R}\}) + E_e(\{\mathbf{R}\}). \quad (2.14)$$

O termo $\hat{V}_{BO}$ é conhecido como superfície de Born-Oppenheimer, que nada mais é do que uma superfície de energia potencial que fica sob influência dos núcleos. Um grande problema na determinação da superfície de energia potencial é o fato da solução da equação de Schrödinger independente do tempo ser possível para alguns poucos sistemas, uma vez que é muito difícil tratar o acoplamento dos elétrons, tornando necessário desenvolver outras formas de aproximação. Para resolver esse problema, foram desenvolvidas com o tempo diferentes metodologias que resolvem a parte eletrônica. Dentre as principais metodologias estão o método de Hartree-Fock (HF), o qual resolve a função de onda multieletrônica do sistema em estudo, e a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), que se baseia na densidade eletrônica do sistema em vez da função de onda. Nesse trabalho, utilizamos DFT para o estudo das propriedades eletrônicas e estruturais de nossos sistemas.

2.4 Teoria do funcional da densidade

2.4.1 Os Teoremas de Hohenberg e Kohn:

A Teoria do Funcional de Densidade (DFT) resume-se ao fato de que dentre a muitas outras coisas, pode-se utilizar a densidade eletrônica de um sistema para se calcular o estado fundamental do mesmo. (63) Assim a grandeza fundamental do sistema deixa de ser a função de onda e passa a ser a densidade eletrônica.

Podemos ainda definir a densidade eletrônica como sendo uma função real, que depende somente de 3 coordenadas espaciais $\mathbf{r} = (x, y, z)$, diferenciando da função de onda que é dependente de $4N$ variáveis, ou seja, depende das coordenadas espaciais de todos os elétrons e do momento de spin dos mesmos. Podemos dizer que as bases da DFT surgem de dois teoremas que foram propostos e demonstrados por Hohenberg e Kohn (HK). (47)

Primeiro Teorema de HK: Através da densidade eletrônica do estado fundamental, é possível calcular de forma exata qualquer observável que é descrito via mecânica quântica.

Partindo da ideia de um sistema de N elétrons interagentes em um potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$, podemos provar esse teorema via uma contradição. Suponhamos que existem dois potenciais externos diferentes, $V'_{ext}(\mathbf{r})$ e $V''_{ext}(\mathbf{r})$, e que os mesmos convergem para uma mesma densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ e, assim, para um mesmo estado fundamental. (47) Assim temos:

$$\langle \psi' | H' | \psi' \rangle = E'_0 \quad (2.15)$$

e também

$$\langle \psi'' | H'' | \psi'' \rangle = E''_0. \quad (2.16)$$

Assim para $\langle \psi' | H' | \psi' \rangle$:

$$\langle \psi' | H' | \psi' \rangle = E'_0 < \langle \psi'' | H' | \psi'' \rangle = \langle \psi'' | H'' | \psi'' \rangle + \langle \psi'' | H' - H'' | \psi'' \rangle. \quad (2.17)$$

Sendo que

$$\langle \psi'' | H'' | \psi'' \rangle + \langle \psi'' | H' - H'' | \psi'' \rangle = E''_0 + \int \rho(\mathbf{r}) [V'_{ext}(\mathbf{r}) - V''_{ext}(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (2.18)$$

E para $\langle \psi'' | H'' | \psi'' \rangle$:

$$\langle \psi'' | H'' | \psi'' \rangle = E''_0 < \langle \psi' | H'' | \psi' \rangle = \langle \psi' | H' | \psi' \rangle + \langle \psi' | H'' - H' | \psi' \rangle, \quad (2.19)$$

onde

$$\langle \psi' | H' | \psi' \rangle + \langle \psi' | H'' - H' | \psi' \rangle = E'_0 - \int \rho(\mathbf{r}) [V'_{ext}(\mathbf{r}) - V''_{ext}(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (2.20)$$

Dessa forma temos:

$$E'_0 < E''_0 + \int \rho(\mathbf{r}) [V'_{ext}(\mathbf{r}) - V''_{ext}(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (2.21)$$

E também

$$E''_0 < E'_0 - \int \rho(\mathbf{r}) [V'_{ext}(\mathbf{r}) - V''_{ext}(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (2.22)$$

Então, quando somamos as equações 2.21 e 2.22, as integrais se anulam e obtemos:

$$(E'_0 + E''_0) < (E'_0 + E''_0), \quad (2.23)$$

que é uma contradição. Assim, fica explícito que dois potenciais diferentes não podem corresponder a uma mesma densidade de carga.

O conhecimento da densidade eletrônica, $\rho(\mathbf{r})$, determina o potencial externo de interação entre núcleo e elétrons, (V_{ne}) , a energia cinética dos elétrons, (T_e) , e a energia de interação entre os elétrons (V_{ee}) . Dessa forma a energia do estado fundamental pode ser escrita como um funcional único da densidade:

$$E_e[\rho(\mathbf{r})] = T_e[\rho(\mathbf{r})] + V_{ne}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})], \quad (2.24)$$

ou então:

$$E_e[\rho(\mathbf{r})] = V_{ne}[\rho(\mathbf{r})] + F_{HK}[\rho(\mathbf{r})], \quad (2.25)$$

onde o termo $F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] = T_e[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$ é o funcional de Hohenberg-Kohn, que agrupa os termos de energia eletrônica que são universais para quaisquer sistemas de elétrons. Finalmente o número total dos elétrons é determinado pela densidade eletrônica: $N = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$.

Segundo Teorema de HK: Aplicando o método variacional, podemos determinar a energia do estado fundamental de um sistema, partindo de uma densidade qualquer, $\rho'(\mathbf{r})$, que pode ser minimizada a fim de se determinar a densidade correta, $\rho(\mathbf{r})$, do sistema em estudo. (47,50)

Através do princípio variacional (64), pode-se encontrar a energia do estado fundamental $E[\rho]$, que é mínima para $\rho_0(\mathbf{r})$ exata. Assim temos a seguinte relação:

$$E[\rho_0] \leq E[\rho'], \quad (2.26)$$

dessa forma, para uma densidade qualquer ρ' diferente da densidade do estado fundamental, a energia calculada sempre será maior ou igual à energia do estado fundamental. Ao utilizar o vínculo de N -representabilidade, $N = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$, a fim de se minimizar a energia total, obtemos a equação de Hohenberg-Kohn:

$$\mu = \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta(\mathbf{r})} = v(r) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \quad (2.27)$$

sendo essa a base da DFT. Contudo, devido ao efeito de troca e correlação, que surge com o acoplamento dos elétrons, torna-se muito difícil de se encontrar uma forma explícita para o funcional de Hohenberg-Kohn (F_{HK}), o que impede que esta equação seja utilizada, de fato, na resolução de problemas de muitos corpos. Dessa forma, existia a necessidade de se desenvolver um meio que possibilitasse encontrar a densidade eletrônica do sistema. Para isso foi desenvolvido em 1965 um novo método para se abordar esse problema dos elétrons interagentes, o qual se utilizava, engenhosamente, de uma forma autoconsistente para se determinar a densidade eletrônica correta do sistema. Esse método ficou conhecido como método de Kohn-Sham (KS).

2.4.2 O formalismo de Kohn-Sham

A proposta de Kohn-Sham (KS) se baseia em abordar o problema de elétrons interagentes usando para isso um sistema de elétrons não interagentes, que possui densidade eletrônica idêntica ao sistema real. (48) Nesse método, podemos reescrever o funcional HK, para a energia total eletrônica da seguinte forma:

$$F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] = T_e[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})], \quad (2.28)$$

sendo que o termo que denota a energia cinética dos elétrons, $T_e[\rho(\mathbf{r})]$, passa a corresponder à energia cinética do sistema não interagente, $T_0[\rho(\mathbf{r})]$, sujeito a uma densidade, $\rho(\mathbf{r})$, igual a de um sistema de elétrons interagentes. O segundo termo da equação, $V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$, que é o potencial de interação elétron-elétron, passa a corresponder à energia da interação Coulombiana entre elétrons, $U_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$, conhecido também como potência de Hartree. O terceiro termo é conhecido como funcional de troca e correlação, $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$, e contém a energia de troca eletrônica, a energia de correlação eletrônica, a correção para a auto-interação eletrostática e a correção para a energia cinética, devido às aproximações feitas na energia cinética, ao considerar um sistema interagente como se fosse um sistema não-interagente.

Dessa forma podemos reescrever a equação 2.25, substituindo o funcional de HK presente na equação 2.28. Obtemos então:

$$E\rho(\mathbf{r}) = T_0[\rho(\mathbf{r})] + U_{ee}[\rho(\mathbf{r})] + U_{ne}[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})], \quad (2.29)$$

com $U_{ne}[\rho(\mathbf{r})]$ correspondendo ao potencial externo, criado pela interação atrativa entre núcleos e elétrons, que pode ser denotado por $\int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$. Assim, a equação de energia total é reescrita da seguinte forma:

$$E\rho(\mathbf{r}) = T_0[\rho(\mathbf{r})] + U_{ee}[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})], \quad (2.30)$$

sendo conhecida como equação de energia total de KS. Ainda não podemos dizer que temos o conhecimento da forma exata de $T_0[\rho(\mathbf{r})]$, ou seja, não se pode dizer que a energia cinética é um funcional da densidade, porém podemos expressá-la em função de orbitais ($\phi_i^{KS}(\mathbf{r})$) de uma partícula de um sistema não interagente, mas com mesma densidade, ρ , do sistema interagente estudado. Considerando dessa forma que a densidade é um funcional desse conjunto de orbitais, então podemos dizer que a energia cinética torna-se um funcional implícito da densidade ρ . Esses orbitais recebem o nome de orbitais de Kohn-Sham, $\phi_i^{KS}(\mathbf{r})$.

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i^{KS}|^2. \quad (2.31)$$

Esses orbitais devem obedecer ao vínculo da condição de ortonormalidade, que corresponde à conservação do número de elétrons no sistema,

$$\int \phi_i^{KS*}(\mathbf{r})\phi_j^{KS}(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \delta_{ij}, \quad (2.32)$$

com $\delta_{ij} = 1$ se $i = j$, correspondente a função de Kronecker.

Para conseguir determinar os orbitais associados à densidade eletrônica do estado fundamental, usa-se o segundo teorema de HK, minimizando a energia total com uso do princípio variacional, tomando como vínculo a ortonormalidade, que resulta no delta de Kronecker. Usando o método de multiplicadores de Lagrange, a condição de minimização fica:

$$\delta \left[E_e[\phi(\mathbf{r})] - \sum_i^N \varepsilon_i^{KS} \left(\int \phi_i^{KS*}(\mathbf{r}) \phi_j^{KS}(\mathbf{r}) d(\mathbf{r}) - 1 \right) \right] = 0 \quad (2.33)$$

sendo que os multiplicadores de Lagrange associados aos vínculos são denotados por ε_i^{KS} . Aplicando então as derivadas funcionais, chegamos a um conjunto de equações que são satisfeitas pelo orbitais de KS, conhecidas como equações de KS, que são dadas da seguinte forma:

$$\hat{h} \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) = \varepsilon_i^{KS} \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) \quad (2.34)$$

com

$$\hat{h} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{eff}, \quad (2.35)$$

onde $\hat{h}$ é o Hamiltoniano de Kohn-Sham.

O potencial efetivo de Kohn-Sham, V_{eff} , é dado por:

$$V_{eff} = V_{ne}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] + V_{xc}[\rho(\mathbf{r})], \quad (2.36)$$

onde o último termo é o potencial de troca e correlação, definido como:

$$V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho](\mathbf{r})}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (2.37)$$

As equações de KS são resolvida por um campo autoconsistente (SCF – Self-Consistent-Field) para minimização da diferença entre as densidades eletrônicas em cada interação.

Utilizamos o processo SCF para determinar a densidade do estado fundamental usando a equação de KS, que é um procedimento estruturado em alguns passos: (48)

- 1. Construção de uma densidade inicial.
- 2. Construção do potencial efetivo de KS para a densidade inicial proposta anteriormente.
- 3. Determinação dos orbitais de KS, através da resolução da equação de KS.
- 4. Calcular a nova densidade, usando para isso os orbitais de KS encontrados através da equação 2.32.
- 5. É verificado se a densidade inicial e final satisfazem alguns critérios de convergência.
- 6. Se não satisfizerem os critérios de convergência, uma nova densidade de carga é tentada, e então o processo volta ao primeiro passo.

Na Figura 1 temos a ilustração de como um processo SCF ocorre, mostrando todos os passos envolvidos mencionados anteriormente e também quais problemas são levados em consideração em cada um desses passos.

Figura 1 – Procedimento autoconsistente para resolução das equações de Kohn-Shan.

Fonte: Autoria própria.

Com isso, após o cálculo autoconsistente terminar, usa-se a densidade eletrônica encontrada para se determinar a energia total do estado fundamental do sistema eletrônico, conhecendo o funcional de troca e correlação $E_{xc}[\rho]$:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i^{KS} - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho] - \int \rho(\mathbf{r})V_{xc}\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|}, \quad (2.38)$$

onde α e β correspondem ao núcleos das partículas e ε_i^{KS} os autovalores. E dessa forma então define-se a superfície de energia potencial pela qual os núcleos se movem.

A DFT é capaz de determinar a energia do estado fundamental de forma exata para qualquer sistema, mas existe uma grande dependência para isso, que é conhecer o funcional de troca e correlação. O grande problema é que no método de KS o único funcional que não é exato é o funcional de troca e correlação, ou seja, não existe uma definição analítica que possa ser usada para expressá-lo. Dessa forma é necessário que sejam feitas aproximações para descrevê-lo.

2.4.3 Aproximação para o funcional de troca e correlação

Para resolver as equações de KS deve-se construir aproximações para o termo $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$, usando para isso conceitos de teoria de muitos corpos. Pode-se separar o funcional de troca e correlação em dois termos, sendo um referente à troca e o outro referente à correlação, que pode ser explicitado da seguinte forma:

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = E_x[\rho(\mathbf{r})] + E_c[\rho(\mathbf{r})], \quad (2.39)$$

de tal forma que pode-se montar aproximações para cada um dos termos de forma separada.

Uma das primeiras e também uma das mais simples aproximações para o funcional de troca e correlação é a aproximação da densidade local (LDA – *local density approximation*), que aproxima a densidade eletrônica por uma densidade do gás de elétrons homogêneos, sendo a aproximação descrita da seguinte maneira:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (2.40)$$

onde $\epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ corresponde a energia de troca e correlação por partícula. Se multiplicarmos $\epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ pela densidade $\rho(\mathbf{r})$, fazemos com que exista uma partícula na posição $\mathbf{r}$, sendo que, assim, pode-se aproximar um sistema com densidade eletrônica não uniforme de um sistema constituído por espaços infinitesimais, onde localmente a densidade é uniforme. Como o funcional pode ser separado em duas partes, temos o termo de troca para o gás de elétrons e que é dado da seguinte forma:

$$\epsilon_x^{hom}(\rho(\mathbf{r})) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(\mathbf{r})}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (2.41)$$

O termo de troca surge da antissimetria da função de onda que descreve os elétrons, ou seja, esse termo é proveniente do método de HF. Já para o termo de correlação não temos uma expressão analítica para a sua forma exata, porém são utilizados valores provenientes de cálculos refinados de Monte Carlo quântico para descrevê-lo. (65) O funcional LDA apresenta valores considerados bons para sistemas que não tem elétrons delocalizados, porém para outros sistemas ele subestima as energias atômicas, não resultando valores de coesão tão representativos. Com finalidade de suprir onde o LDA falha, outras aproximações foram propostas.

Outra aproximação usada em cálculos de química quântica é a aproximação do gradiente generalizado (GGA – *generalized gradient approximation*), que pode ser descrito da seguinte maneira:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int f(\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|) d\mathbf{r}, \quad (2.42)$$

sendo $f(\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|)$ uma função da densidade e do seu gradiente. Uma formulação importante do funcional GGA e, mais especificamente, o qual foi usado em nosso projeto, é a chamada aproximação do gradiente generalizado de Perdew, Burke e Ernzenhof (GGA-PBE

– *generalized gradient approximation* – Perdew, Burke e Ernzenhof)(66,67), satisfazendo os parâmetros fisicamente mais relevantes para a energia do seu antecessor, o funcional PW91 (63,68).

Sendo possível separar o funcional GGA-PBE nos termos responsáveis por descrever a energia de troca e o de energia de correlação do sistema. Iniciando pelo funcional de troca, que podemos defini-lo da seguinte forma:

$$E_x^{PBE}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_x^{hom}(\rho(\mathbf{r})) F_x(s) d\mathbf{r}, \quad (2.43)$$

sendo que $\epsilon_x^{hom}(\rho(\mathbf{r}))$ é a energia de troca por partícula, que é apresentada no funcional LDA, que multiplica o fator de intensificação $F_x(s)$, sendo que essa função corresponde a:

$$F_x(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\mu^2}{s}}, \quad \mu = \frac{\beta\pi^2}{3}, \quad (2.44)$$

onde $\beta = 0,066725$ e $\kappa = 0.804$.

O termo s corresponde ao gradiente reduzido adimensional, que fornece uma medida da taxa de variação da densidade na escala de comprimento de Fermi local, sendo definido da seguinte forma:

$$s = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{2\kappa_F\rho(\mathbf{r})}, \quad \kappa_F = [3\pi^2\rho(\mathbf{r})]^{\frac{1}{3}}, \quad (2.45)$$

sendo o termo κ_F o número de onda de Fermi.

O funcional de correlação pode ser definido da seguinte forma:

$$E_c^{PBE}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) [\epsilon_c^{hom}(r_s) + H_c(r_s, t)] d\mathbf{r}, \quad (2.46)$$

Onde o termo de correlação, ϵ_c^{hom} , pode ser descrito da seguinte forma:

$$\epsilon_c^{hom}(r_s) = -(2A_1 + A_2 r_s) \ln \left(1 + \frac{1}{2A_2 F_{r_s}} \right), \quad r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho(\mathbf{r})} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (2.47)$$

com o termo ϵ_c^{hom} correspondendo a uma aproximação para a densidade do gás de elétrons e r_s denotando o raio de Wigner-Seitz, que é o raio de uma esfera cujo volume é igual ao volume médio por átomo em um sólido, sendo que esse parâmetro é usado com frequência em física da matéria condensada para descrever a densidade de um sistema. Dessa forma o termo $F(r_s)$ é definido tendo parâmetros que são escolhidos para reproduzir a correlação do gás de elétrons homogêneo no limite de altas densidades (B_1 e B_2) e parâmetros para melhorar o resultado no limite de baixas densidades (B_3 e B_4). Sendo $F(r_s) = B_1 r_s^{1/2} + B_2 r_s + B_3 r_s^{3/2} + B_4 r_s^2$. No limite de altas densidades A_1, B_1 e B_2 são definidos com finalidade de reproduzirem a correlação do gás de elétrons homogêneos, e A_3, B_2 e B_4 são ajustados de modo a proporcionar resultados numéricos do limite de baixas densidades. O termo $H_c(r_s, t)$ é definido como:

$$H_c(r_s, t) = \gamma \ln \left[1 + \frac{\beta t^2}{\gamma} \left(\frac{1 + A t^2}{1 + A t^2 + A^2 t^4} \right) \right], \quad (2.48)$$

sendo

$$\gamma = \frac{1 - \ln 2}{\pi^2}, \quad t(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|}{2\kappa_s \rho(\mathbf{r})}, \quad \kappa_s = \left(\frac{4\kappa_f}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{e} \quad (2.49)$$

$$A(r_s) = \frac{\beta}{\gamma} \left(\frac{1}{\gamma \exp \left(\frac{-\epsilon_c^{hom}}{\gamma} \right) - 1} \right), \quad (2.50)$$

onde t é um gradiente de densidade adimensional, κ_s o número de onda de Thomas-Fermi e A um parâmetro.

2.5 Funções base.

Como foi visto anteriormente, as equações de KS são resolvidas de forma autoconsistente, sendo que um dos critérios para que esse processo ocorra é a determinação dos orbitais de KS, ϕ_i^{KS} , através de uma expansão em um conjunto finito de funções base conhecidas, ou seja:

$$\phi_i^{KS}(\mathbf{r}) = \sum_j c_{ij} \varphi_j(\mathbf{r}), \quad (2.51)$$

inserindo então $\sum_j c_{ij} \varphi_j(\mathbf{r})$ na equação 2.34 e multiplicando o resultante por $\varphi_i(\mathbf{r})$, que são numericamente tabulados (69), obtemos:

$$\sum_j h_{ij} c_{jl} = \varepsilon_l \sum_j s_{ij} c_{jl}, \quad (2.52)$$

que é um problema geral de autovalor para os coeficientes de expansão, sendo:

$$h_{ij} = \langle \varphi_i | \hat{h} | \varphi_j \rangle \quad \text{e} \quad s_{ij} = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle, \quad (2.53)$$

onde h_{ij} é o elemento da matriz do Hamiltoniano de KS e s_{ij} o elemento da matriz de sobreposição.

O código usado para resolver o problema de muitos corpos foi o FHI – aims (Fritz-Haber-Institute *ab initio* molecular simulations) que é um pacote de código de estruturas eletrônicas acuradas, que são utilizadas em ciências de materiais. Uma característica importante que o código nos fornece é a possibilidade de fazermos cálculos com todos os elétrons do sistema (*all electron*), garantindo uma descrição bastante acurada dos sistemas, pois considera até mesmo os elétrons dos orbitais mais próximos aos núcleos dos átomos. Outro fator que possibilitou o uso de todos os elétrons de nossos clusters foi o fato de que nenhuma de nossas estruturas

possuíam mais do que 45 átomos, ou seja, são estruturas muito pequenas.

Dentro da implementação computacional desse trabalho, usamos um conjunto de funções, que serviram de base para podermos expandir os orbitais de KS e assim chegarmos a um conjunto de funções adequadas dentro de uma precisão esperada. Para isso usamos um conjunto de funções bases disponíveis no FHI-aims, conhecidas como orbitais numéricos centrados nos átomos (NAO – Numeric Atomic-centered Orbitals). (69–74) Essas funções base são conhecidas também como *all electron*, ou seja, consideram todos os elétrons dos átomos, desde as camadas mais internas até a camada de valência. Essas funções podem ser escritas da seguinte forma:

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \frac{u_i(r)}{r} Y_{lm}(\vartheta, \phi), \quad (2.54)$$

onde temos o termo $Y_{lm}(\vartheta, \phi)$, que denota os harmônicos esféricos hidrogenóides, e o termo $u_i(r)$, que descreve a parte radial da função, sendo que esse último é tabelado para cada átomo. A vantagem de se usar $u_i(r)$ se deve ao fato de que soluções numéricas semelhantes a equação de Schrödinger podem ser escolhidas provenientes de equações radiais, como pode ser visto a seguir:

$$\left[-\frac{d^2}{2dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + v_i(r) + v_{cut}(r) \right] u_i(r) = \varepsilon_i u_i(r). \quad (2.55)$$

A função radial é definida pelo potencial $v_i(r)$, que define a forma de $u_i(r)$ e por um potencial de corte $v_{cut}(r)$, também conhecido como potencial de confinamento, o qual garante um decaimento bastante suave para zero das funções base e também de suas derivadas. Um NAO é construído de forma hierárquica a partir de um conjunto mínimo de funções para cada átomo, sendo possível expandir essa base mínima, com o uso de funções auxiliares, que ajudam a melhorar a precisão dos cálculos na ordem de meV. Para isso, o $v_{cut}(r)$, é dado da seguinte forma:

$$v_{cut}(r) = \begin{cases} 0, & r \leq r_{onset}, \\ s \times \exp\left(\frac{w}{r - r_{onset}}\right) \times \frac{1}{(r - r_{onset})^2}, & r_{onset} < r < r_{cut}, \\ \infty, & r \geq r_{cut}. \end{cases} \quad (2.56)$$

sendo que o potencial de corte se inicia em r_{onset} , e vai crescente de forma suave até o infinito em r_{cut} . A atuação do $v_{cut}(r)$ é definida por $w = r_{cut} - r_{onset}$, pré-definido em 2,0 Å. Já o parâmetro s é um parâmetro energético de escala global, sendo pré-definido em 200 Ha.

O pacote do FHI permite ainda ao usuário definir as funções base a serem usadas no cálculo, ou seja, o usuário consegue determinar qual função base é mais eficiente para o desenvolvimento de um cálculo de DFT. Além da implementação das funções base dentro do código, existe a necessidade de explicitar para o FHI-aims quais parâmetros e diretrizes serão utilizadas nos cálculos. Para isso existe um arquivo de entrada chamado *control.in* (57) onde são descritos os parâmetros de convergência, o funcional implementado e as funções bases que serão usadas

durante os cálculos. Também existe outro arquivo de entrada denominado *geometry.in* (57), onde estão contidas todas as coordenadas cartesianas para todos os átomos do sistema em estudo.

As funções base implementadas em nossos cálculos são construídas baseadas em uma hierarquização (69), em que temos um conjunto mínimo de funções para cada átomo, que vão sendo expandidas e dessa forma se tornando mais completas. Conforme uma dessas funções de base cresce, ela se torna mais completa, o que garante resultados mais efetivos, porém com um tempo de cálculo superior. Portanto realizamos cálculos testes para determinação de qual seria a função base mais adequada para nossos cálculos.

Inicialmente usamos como critério de teste as seguintes as funções base, para cálculos de moléculas diatômicas: *light tier1*, *light tier2*, *light tier3*, *tight tier1*, *tight tier2* e *tight tier3*, sendo as bases *tight* maiores que as *light*. O único diferencial entre essas bases é que a primeira possui um raio de corte de 6,0 Å e a segunda de 5,0 Å, o que faz com que as bases do tipo *tight* levam a um tempo de cálculo computacional maior, porém resultando em valores mais precisos em relação às bases do tipo *light*. Para designar, dentre os dois tipos de funções base quais são maiores, ou seja, mais expandidas, temos as designações de *tiers*, que são as classificações de hierarquia de cada uma dessas funções bases, sendo que, conforme maior o *tier*, mais complexa é a função base em relação à anterior.

Após esses testes iniciais, que tiveram mais caráter de aprendizado de uso do código, aplicamos as funções bases do tipo *light*, com *tiers* variando de 1 a 4, em mais alguns cálculos testes, mas esses já com o uso de clusters de $(\text{TiO}_2)_2$, a fim de determinar qual seria realmente a função base mais indicada para nossos cálculos de estrutura eletrônica. Para nossos cálculos definitivos dos clusters, após a determinação de qual seria a melhor função base, especificamos a mesma dentro do arquivo de entrada *control.in*, sendo que o qual já continha especificações predeterminadas.

2.6 Problema de otimização global

2.6.1 Estruturas randômicas

Em nosso projeto usamos duas estratégias para construir as estruturas dos clusters. A primeira delas é baseada na geração de clusters via método randômico, com o uso do código GOTnano (do inglês - *Global Optimization and Thermodynamic of nanomaterials*), o qual foi desenvolvido em nosso grupo de pesquisa. Com o GOTnano, além de gerar nossas estruturas aleatórias de forma estratégica, podemos ainda utilizar um algoritmo de separação de estruturas baseadas em métrica Euclidiana. (49, 50, 52, 75)

A outra estratégia foi baseada no algoritmo de crescimento em árvore, ou TGA (do inglês - *Tree Growth Algorithm*)(51), que se usa das estruturas já otimizadas, ou seja, das estrutura

de mínimos globais putativos, geradas previamente, para a construção de outras estruturas. Os processos de atuação das duas estratégias estão descritos na sequência.

Para gerarmos as estruturas dos clusters, para cada uma das configurações que desejamos, o GOTnano se baseia em alguns parâmetros estruturais fornecidos previamente, como as coordenadas e distâncias dos átomos da posição do centro de gravidade da estrutura do cluster, assim como as distâncias entre cada um dos átomos do cluster. (76)

Mesmo usando esses parâmetros, ainda existe a necessidade de se determinar o volume de cada cluster. Para isso, quando se inicia a geração de um cluster ocorre a formação de uma estrutura temporária, na qual se verifica a distância de cada um dos átomos em relação ao centro de massa do cluster. Então, se a distância de um átomo excede a distância máxima definida inicialmente para o cluster, essa amostra é excluída e uma nova é gerada.

Para ilustrar o procedimento de geração dos clusters usamos uma estratégia onde consideramos uma caixa esférica de raio R (50,77), em que foram distribuídos N pontos de maneira aleatória, sendo que:

$$R = 2R_c \left[\frac{1}{2} + \left(\frac{3N}{4\pi\sqrt{2}} \right)^{1/3} \right], \quad R_c = \frac{1}{M} \sum_{\alpha=1}^M R_c^{\alpha}, \quad (2.57)$$

o termo contendo a raiz cúbica serve para determinar o comportamento de escala correto para o volume da partícula que estamos gerando em função do número de átomos que a compõem. (50,76) R_c corresponde a média do raio covalente das espécies químicas usadas para construir as estruturas. O termo M corresponde ao número de espécies químicas e R_c^{α} o raio covalente da espécie α , como pode ser visto na Figura 2.

Um fato importante que deve ser levado em consideração é que não podemos ter estruturas

Figura 2 – Distribuição aleatória de pontos dentro de uma esfera de raio R . Qualquer ponto que ultrapasse o raio da esfera é descartado e, assim, um novo ponto é gerado aleatoriamente, seguindo os parâmetros de distribuição na esfera, a fim de evitar sobreposição de átomos.

Fonte: Autoria própria.

com átomos sobrepostos ou então sem fazer ligação alguma. Logo, para evitar esse problema, e garantir que durante o cálculo a convergência não seja prejudicada, as posições dos átomos (geradas aleatoriamente) são submetidas a uma condição geométrica, em que a distância de

um determinado átomo i vizinho a um outro átomo j , $R_{ij} = |R_j - R_i|$, tem que satisfazer a seguinte relação:

$$(1 - \gamma)R_c^{\alpha\beta} < R_{ij} < (1 + \gamma)R_c^{\alpha\beta}, \quad R_c^{\alpha\beta} = R_c^\alpha + R_c^\beta \quad (2.58)$$

sendo que, γ , é um parâmetro que pode ser ajustado, e α e β fazem referência às espécies químicas dos átomos i e j . O termo $R_c^{\alpha\beta}$ corresponde à soma do raio covalente de α e do raio covalente de β .

2.6.2 Tree growth algorithm combinado com métrica Euclidiana

Mesmo tendo gerado muitas estruturas para cada uma das dez primeiras configurações com auxílio do GOTnano e aplicado os cálculos de estrutura eletrônica com o código FHI-aims, ainda havia a necessidade de gerar estruturas para os clusters com $n = 13-15$. Porém, o esforço computacional para conseguir produzir as estruturas é aumentado drasticamente, sempre que há a adição de mais uma unidade de MO_2 na estrutura dos clusters. Isso nos levou ao uso de uma outra estratégia para completar todas as quinze configurações de forma mais rápida, reduzindo o custo computacional.

Assim, na segunda fase da metodologia aplicamos uma nova estratégia, em que usamos estruturas otimizadas proveniente de cálculos iniciais com auxílio do GOTnano, garantindo muito menos esforço computacional para a geração de novas estruturas, uma vez que as estruturas utilizadas já eram as mais estáveis dos cálculos iniciais. Essa nova estratégia baseia-se na ideia de uma semente que vai crescendo e formando galhos até ficar parecida com uma árvore (Figura 3). Consideramos como uma semente um cluster já otimizado (o cluster de estrutura de mínimo global putativo), no qual é adsorvida uma molécula (cluster otimizado e também o mais simples de todas as configurações) na superfície da semente, levando assim à formação de uma nova estrutura, agora com uma unidade metálica a mais em comparação com a semente usada.

Na Figura 3, temos as estruturas mais simples geradas para TiO_2 , sendo adsorvida na superfície de outras estruturas, dando origem a um novo cluster. Podemos ver no primeiro caso que duas moléculas de TiO_2 se ligam de uma forma que a geometria seja favorável, dando origem a um novo cluster, esse com duas unidades de TiO_2 , ou seja, com $n = 2$. Esse processo se dá sucessivamente, sendo que, sempre uma nova molécula de TiO_2 vai sendo adsorvida na superfície de um cluster gerado anteriormente via esse processo de crescimento em árvore (TGA – Tree growth algorithm), levando assim a cluster com mais átomos e consequentemente a um número maior de possíveis isômeros. Após esse procedimento, as estruturas geradas foram submetidas a um teste de similaridade, que se baseia em comparar todas as estruturas e remover do sistema os isômeros muito semelhantes, mantendo dessa forma somente os mais representativos. Esse procedimento será mais bem explicado a seguir.

Figura 3 – Esquema de geração de estruturas via crescimento a partir de uma semente, tomando a forma de árvore com a adsorção de novas moléculas na superfície dos clusters. Dentro do círculo em destaque, podemos ver uma variedade de clusters de mesma configuração ($n = 4$), porém com estruturas diferentes.

Fonte: Autoria própria.

2.6.3 Critério de similaridade

Após gerarmos todas as estruturas para cada configuração, em torno de 50 a 200 milhões de estruturas, utilizamos um critério de similaridade baseado em métrica Euclidiana (78), que tem como finalidade promover a remoção das estruturas com geometrias muito similares dentro de cada sistema estudado. Assim, todas as estruturas foram comparadas umas com as outras, dentro de cada configuração, e as mais parecidas removidas, garantindo dessa forma que os sistemas fossem compostos somente com as estruturas mais representativas. (52) Para iniciar esse procedimento, são comparadas inicialmente duas estruturas, α e β , de mesma configuração e que foram geradas aleatoriamente, sendo que, se a função $S(\alpha, \beta)$ resultar em um valor inferior ao critério de similaridade, então as duas estruturas são consideradas iguais, e uma delas é removida do sistema.

Essa ideia baseada na similaridade geométrica é descrita da seguinte forma:

$$S(\alpha, \beta) = \frac{\sum_{i=1}^N (\chi_{i,\alpha} - \chi_{i,\beta})^2}{\sum_{i=1}^N \chi_{i,\alpha}^2 + \chi_{i,\beta}^2} \quad (2.59)$$

sendo que $\chi_{i,\alpha}$ e $\chi_{i,\beta}$ possuem as posições dos átomos da espécie α e β com origem no centro de gravidade do cluster, respectivamente. Os resultados provenientes de $S(\alpha, \beta)$ fornecem números adimensionais, o que nos permite uma menor dependência em relação ao tamanho da partícula. Esse procedimento comparativo é dividido em quatro passos, que podem ser descritos resumidamente da seguinte forma:

- 1. O algoritmo fornece um índice a cada estrutura do conjunto, sendo esse índice um número inteiro.
- 2. A primeira estrutura do conjunto é tida como o referencial de início, e então comparada com todas as outras estruturas do sistema, utilizando para isso o critério definido na equação 2.59.
- 3. As estruturas similares ao referencial, são descartadas do conjunto, somente mantendo as estruturas com $S(\alpha, \beta)$ superior ao critério definido.
- 4. Inicia-se então uma nova rodada de comparações, onde a estrutura com o menor índice não utilizado ainda sendo tomada como referencial comparativo.

Na Figura 4, temos um exemplo de como é feita a comparação entre clusters de uma mesma configuração (nesse caso clusters de $(\text{TiO}_2)_{10}$), em que um grande número de estruturas similares foram geradas e então agrupadas. Após isso é aplicado o critério de similaridade, e as milhões de estruturas tem seu número reduzido na casa de centenas de estruturas (em torno de 150 a 300 unidades). Essas estruturas que não foram excluídas do sistemas são consideradas as mais representativas e, assim, temos um conjunto onde podemos aplicar os cálculos de estrutura eletrônica com o auxílio do código FHI-aims, a fim de estudarmos as propriedades estruturais e eletrônicas dos clusters.

Após os cálculos de estrutura eletrônica, onde ocorre a relaxação das estruturas, é feita mais uma rodada de análise de similaridade, sendo que nesse passo se compara não somente o caráter geométrico, mas também resultados da parte energética, sendo que aplicamos o mesmo algoritmo citado anteriormente. Porém, nesse caso, indicamos previamente a variação energética que queremos analisar, ou seja, procuramos dentro de uma região energética estruturas que venham a ser ainda bastante similares.

Figura 4 – Comparação geométrica utilizando um critério de similaridade com base na métrica Euclidiana, para remoção de estruturas muito similares da configuração em estudo.

Fonte: Autoria própria.

2.6.4 Crossover

Crossover é o nome da estratégia que usamos para montar clusters de CeO_2 baseados nos clusters de TiO_2 já otimizados, ou seja, as estruturas de mínimos globais putativos desse composto. Esse procedimento consiste somente em alterar os átomos do metal de um cluster com determinado n para outra espécie, sendo que no caso da construção dos clusters de $(\text{CeO}_2)_n$, trocamos os átomos de Ti das partículas de $(\text{TiO}_2)_n$ por átomos de Ce. Dessa forma já partimos de estruturas mais otimizadas para a geração dos clusters de céria.

Capítulo 3

Resultados

Este capítulo é dividido em duas partes. A primeira parte apresenta a discussão das propriedades estruturais e eletrônicas dos clusters de TiO_2 e a segunda parte se concentra na discussão das propriedades estruturais e eletrônicas dos clusters de CeO_2 . Dentre as propriedades que serão discutidas a seguir, temos: mínimos globais putativos, energia relativa, distância média de ligação, número de coordenação, ordem química das ligações, raio dos clusters, densidade de estado e, por fim, uma análise de frequências vibracionais.

3.1 Clusters de $(\text{TiO}_2)_n$

Antes de iniciarmos os cálculos de estrutura eletrônica para os clusters de TiO_2 , fizemos um estudo para determinar qual seria a melhor função base para ser utilizada nesse trabalho (estudo detalhado no apêndice A dessa dissertação) e, então, após essa pesquisa inicial com auxílio do código GOTnano e da estratégia de TGA (*Tree Growth Algorithm*), geramos um grupo maior de estruturas dos clusters de TiO_2 para cada um dos 15 diferentes sistemas que viemos a estudar. Esses sistemas são conjuntos de estruturas de clusters com configuração $(\text{MO}_2)_n$, onde M corresponde ao metal de transição específico do dióxido estudado (nesse caso M corresponde ao Ti) e n ao número de unidades de TiO_2 na estrutura dos clusters. Para cada um desses sistemas, usando ambas estratégias, foram geradas um total de 1×10^8 estruturas e, então, após isso, reduzidas a centenas de unidades com uso do algoritmo de métrica Euclidiana (todo o processo descrito no capítulo 2 de metodologia desse trabalho).

A critério de comparação inicial, utilizamos também estruturas disponibilizadas na literatura científica por Mingyang e Dixon, para os mínimos globais putativos dos clusters de TiO_2 (51), sendo que dessa forma poderíamos fazer uma análise rápida se nossos clusters seguissem um padrão semelhante aos dados já publicados. Os resultados para distância média de ligação (d_{av}), número de coordenação (NC), ordem química das ligações (σ) e raio (R), se mostraram muito semelhantes aos que serão apresentados nesse capítulo, na parte de análise das características estruturais.

Energia total relativa dos clusters de TiO_2

A análise das energias dos clusters de TiO_2 se baseia no que chamamos de energia total relativa, (ΔE_{tot}), que podemos dizer ser uma subtração do valor da energia total, E_{total} , de cada um dos clusters de uma dada composição menos o valor da energia total do cluster mais estável dessa mesma composição. Esse valor é dividido em relação ao n (número de unidades de TiO_2), ou seja, é uma relação simples de variação energética, e pode ser escrita da seguinte forma:

$$\Delta E_{tot} = \frac{(E_{total} - E_{referência})}{n}, \quad (3.1)$$

onde $E_{referência}$ corresponde à energia da estrutura mais estável de um dado tamanho.

Assim, podemos ver na Figura 5 as curvas que mostram uma tendência para o valor

Figura 5 – Energia total relativa dos clusters de TiO_2 em função do número de estruturas do composto. A energia total relativa é dada em meV/n , onde n representa o número de unidades de TiO_2 dentro da estrutura do cluster.

Fonte: Autoria própria.

referencial. Surgem, dessa forma, diversas partículas com estrutura de transição, uma vez que estão no meio do processo de melhor compactação dos átomos no cluster.

As energias para os isômeros mais relevantes de cada uma das 15 composições, dentro do intervalo de 2,00 meV, estão presentes na Figura 6. O principal motivo de considerar as estruturas presentes no intervalo de 2,00 meV se dá pois elas são, aproximadamente, degeneradas em relação aos mínimos global, ou seja, ambas as estruturas podem existir.

Analisando a Figura 5 podemos ver o comportamento de cada um dos 15 sistemas analisados. Levando em conta a energia total relativa para cada um, também podemos notar que, mesmo gerando previamente um grande número de estruturas diferentes e removendo as mais semelhantes do sistema, via critério de similaridade, o qual foi descrito na metodologia desse trabalho (capítulo 2), ainda assim existe um grande número de estruturas que possuem energias muito próximas umas das outras. Podemos notar que, dentro do intervalo energético de 2,00 meV, nossa metodologia conseguiu gerar uma grande quantidade de clusters, que mesmo possuindo energias muito próximas possuem estruturas ligeiramente diferentes.

3.1.1 Análise das características estruturais dos clusters de TiO_2

Distância média de ligação e número de coordenação nos clusters de TiO_2

A análise dos dados colhidos, provenientes dos cálculos de estrutura eletrônica, se iniciaram com o estudo de dois parâmetros, que são dependentes entre si. Dentre esses parâmetros, o primeiro é a distância média de ligação entre os átomos da estrutura dos clusters ou d_{av} (Figura 7) e o segundo parâmetro é o número de coordenação dos clusters ou NC (Figura 8).

A formulação matemática do d_{av} é descrita (79) da seguinte forma:

$$d_{av} = \frac{\sum_i d_{ik} < R_{cut}^i}{N}. \quad (3.2)$$

Para compreender o formalismo do d_{av} , primeiramente existe a necessidade de se determinar um raio de corte, $R_{cut}^i = \frac{1}{2}(R^i + R^k)$, onde i corresponde a um átomo centralizado. Esse raio de corte depende da média do raio atômico das espécies i (átomo central) e k (algum átomo vizinho ao centralizado). Os átomos que se encontram dentro desse raio de corte são considerados vizinhos e então calcula-se a distância entre eles baseado na equação 3.2.

Analisando o gráfico da Figura 7a, conseguimos determinar que existe uma tendência de estabilização em torno de 1,85 Å para o comprimento do d_{av} do cluster, que se mostrou bastante próximo dos dados presentes na literatura científica. Porém, essa estabilização se inicia nas estruturas com $n > 9$, ou seja, somente para os clusters onde começamos a ter mais do que um átomo de O alocado no centro da estrutura. Isso garante uma melhor estabilização e

Figura 7 – Em (a) temos a distribuição dos valores da distância média de ligação em Å, dentro de cada configuração de $(\text{TiO}_2)_n$, com n variando de 1-15, sendo que a linha vermelha indica os valores para os clusters de estrutura de mínimos globais putativos. Em (b) e em (c) também temos a distribuição dos valores de distância média de ligação, porém nesses casos são para as espécies que compõem o cluster, ou seja, distância média de ligação para Ti e para O respectivamente.

Fonte: Autoria própria.

Figura 8 – Em (a) temos a distribuição dos valores médios de número de coordenação com unidade baseada no número de vizinhos mais próximos (NNN - do inglês - *Number of Nearest Neighbours*), dentro de cada configuração de $(\text{TiO}_2)_n$, com n variando de 1-15, com a linha vermelha indicando o número de coordenação para as estruturas de mínimos globais putativos. O mesmo raciocínio ocorre em (b) e em (c), sendo que nesse caso são para as espécies que compõem o cluster, ou seja, Ti e O respectivamente.

Fonte: Autoria própria.

coesão da partícula como um todo, uma vez que os átomos de Ti se encontram mais saturados em número de ligações do tipo M–O (que são nossas ligações alvo) e temos menos átomos de O na superfície se repelindo.

Concomitantemente à análise do d_{av} , também fizemos a análise do NC médio de cada um dos clusters, como pode ser visto na Figura 8a. Por definição o NC corresponde ao número total de átomos que se encontram ao redor de um determinado átomo central (i), ou seja, dentro do estudo dos clusters de TiO_2 desse trabalho, analisamos quantos átomos de O se encontram envolvendo e interagindo com um determinado átomo de Ti do interior da estrutura de um cluster, sendo que a formulação matemática para interpretar o NC é a seguinte:

$$|R_{dist} - R_{prox}| \leq R_{at}, \quad (3.3)$$

onde R_{prox} e R_{dist} correspondem às distâncias de dois átomos em relação a um átomo considerado centralizado. Sendo que R_{prox} é a distância existente entre o átomo mais próximo e o átomo central e R_{dist} a distância de um átomo que se encontra mais distante da partícula centralizada. O parâmetro R_{at} corresponde a um corte, o qual limita a distância existente entre átomos que se encontram ao redor da partícula centralizada, criando assim uma condição especial que deve ser satisfeita (equação 3.3) para se determinar o NC de uma partícula. O valor desse corte é definido previamente e aplicado a todos os sistemas como padrão. Assim, se a diferença existente entre R_{dist} e R_{prox} for maior que o valor definido para R_{cut} , o átomo mais distante é desconsiderado e procura-se outra partícula, até que a condição seja alcançada. Uma forma de visualizar essa estratégia é através de uma esfera que vai diminuindo o raio até que ocorra o cumprimento da condição definida previamente.

Com isso podemos notar que, para os clusters mais estáveis, ocorre uma tendência do NC se manter constante em torno de 2,75 NNN, que é o número de vizinhos mais próximos (NNN - do inglês: *Number of Nearest Neighbours*). Esse fato ocorre devido ao número de átomos nos clusters se manterem aumentando de composição para composição, sendo que o menor sistema contém somente três átomos, enquanto o maior sistema contém cerca de quarenta e cinco átomos. Consequentemente, o número de interações dentro do cluster aumenta (sejam elas interações do tipo M–O (metal-oxigênio) ou do tipo O–O (oxigênio-oxigênio)). Havendo uma maior aproximação entre átomos de O, ocorrerem também mais efeitos de repulsão, que por sua vez podem forçar um maior estiramento de outras ligações no cluster, uma vez que os átomos de O tendem a se distanciarem, devido a grande concentração de cargas negativas, e dessa forma acabam por empurrar os átomos de Ti, o que acaba por deformar um pouco a estrutura.

O grande problema desse estiramento das ligações é que ele não pode ser indefinido, pois em um dado instante ocorre o tamanho máximo de ligação e, se esse valor for ultrapassado, temos a quebra da ligação, e o cluster perde completamente uma de suas principais características, que é a de um aglomerado de átomos ligantes que leva à formação de uma estrutura. Todos esses fenômenos de distribuição espacial estão intimamente ligados com o comportamento do NC e do d_{av} , que visivelmente leva-nos a notar uma tendência assintótica (linha vermelha, que

representa as estruturas mais estáveis) nas Figuras 7a e 8a. Também é visível nesses gráficos um crescimento tanto do NC quanto do d_{av} até a configuração com 5 unidades de TiO_2 , sendo que após isso ocorre uma oscilação e, por fim, inicia-se uma estabilização do valor de NC e de d_{av} na estrutura com 11 unidades de TiO_2 .

Porém, em alguns casos, um átomo de O pode ser alocado mais ao centro do cluster e assim ficar rodeado por um número maior de átomos, o que forçaria o mesmo interagir com mais de um átomo. Em alguns casos isso permite uma maior estabilização da estrutura dos clusters. Devido a esse comportamento, para compreender melhor como ocorrem as interações nos clusters, também fizemos uma análise do d_{av} e do NC para as espécies O e Ti para todas as composições dos clusters de TiO_2 . A importância desse tipo de análise visa interpretar se as espécies diferentes tendem aos mesmos valores do que a média encontrada para o cluster como um todo e o quanto interferem nesses valores. Através dos dados da Figura 5a e 6a respectivamente, determinamos que o d_{av} médio dos clusters se mantém em torno de 1,85 Å e o NC próximo a 2,75 NNN, logo podemos comparar esses dados com os valores por espécie e determinar se existem comportamentos concomitantes.

Nas Figuras 7b e 7c temos os valores para a distância média da espécie Ti e O, respectivamente, dentro das 15 diferentes composições de TiO_2 estudadas. Podemos notar que existe uma convergência de resultados, onde o estiramento da ligação de Ti–O, que se mostra mais estabilizada em torno de 1,85 Å, se mantém próximo a 1,85 Å para a espécie Ti e próximo a 1,84 Å para a espécie O.

Para reforçar ainda mais a ideia dessa tendência estrutural baseada na distância dos átomos, também podemos analisar como se comporta a distribuição de átomos ao redor das espécies O e Ti. Assim como analisamos o NC para os clusters como um todo, também o aplicamos às espécies O e Ti. Nas Figuras 8b e 8c podemos notar que a estabilização do NC médio ocorre em torno de 2,00 NNN para o O e 4,00 NNN para o Ti, respectivamente, sendo que para o NC médio para as 15 composições inicia a estabilização em torno de 2,75 NNN. O valor de NC para a espécie O é praticamente a metade do valor do NC da espécie Ti, devido ao fato de que, mesmo havendo o dobro de átomos de O em comparação com os átomos de Ti nos clusters, grande parte das espécies O são alocadas na parte superficial externa das partículas, o que leva a um menor efeito de coordenação dos mesmos.

Ordem química das ligações nos clusters de TiO_2

Outro parâmetro que analisamos nesse projeto foi referente a ordem química das ligações (σ) nas 15 diferentes configurações de TiO_2 , e que deu continuação ao raciocínio de como ocorrem as interações dentro da estrutura dos clusters. Para interpretar o σ levamos em consideração N^{M-M} (número de interações metal–metal), N^{O-O} (número de interações oxigênio–oxigênio) e N^{M-O} (número de interações metal–oxigênio). No estudo dos clusters

de TiO_2 , a principal interação que esperamos observar em maior quantidade é a interação entre Ti–O, para isso temos uma formulação matemática (80,81), que é descrita da seguinte forma:

$$\sigma = \frac{N^{M-M} + N^{O-O} - N^{M-O}}{N^{M-M} + N^{O-O} + N^{M-O}}, \quad (3.4)$$

onde M corresponde ao átomo de Ti e O ao próprio átomo de oxigênio. Dentro dessa relação conseguimos determinar o quanto é relevante para estrutura da partícula uma determinada interação.

O comportamento dos resultados referente ao σ pode ser visto na Figura 9, e auxiliado pela equação 3.4. Pelo fato de nossos clusters serem pequenos, esperávamos que todas as interações para os clusters de mais baixa energia fossem do tipo Ti–O. Porém podemos notar que para alguns casos isso não é verdade, ou seja, existem interações diferentes no interior da estrutura. Para conseguirmos interpretar isso, incluímos na formulação da equação 3.4 tanto as interações Ti–O, quanto as interações M–M e O–O, e criamos uma relação onde pode-se analisar o quanto relevante para as partículas são as interações M–M e O–O. Para se dizer que o cluster possui somente as interações do tipo Ti–O, os valores de σ devem ser iguais a -1, sendo que, se em alguma dada configuração esse resultado for mais positivo, isso quer dizer que existem interações (principalmente as O–O) dentro da estrutura da partícula.

No gráfico da Figura 9 podemos ver que somente em duas configurações, mais especificamente $n = 8$ e 9 , o peso das interações ficaram em torno de -0,9, ou seja, em torno de 10% das interações existentes dentro dos clusters dessas configurações são diferentes de Ti–O. Isso

Figura 9 – Parâmetro de ordem química das ligações M-O $\times$ Número de Unidades de TiO_2 .

Fonte: Autoria própria.

ocorre pois essas partículas são onde se inicia uma fase de transição. Ocorre tanto o aumento de d_{av} quanto de NC e, após isso, temos o início de valores constantes dentro da análise desses parâmetros, ou seja, temos o aumento das distâncias de ligação e consequentemente o aumento do NC para essas configurações. Essa diferença maior para os clusters com $n = 8$ e 9 acaba por interferir no σ dessas configurações e, dessa forma, nos resultados dos clusters mais estáveis.

Raio médio dos clusters de TiO_2

Também analisamos um parâmetro que tem relação direta com a interpretação do comportamento dos clusters, que é o estudo do crescimento do raio das partículas. Uma característica muito importante referente aos clusters que usamos nesse projeto é que as estruturas se organizam e se compactam mais, conforme aumentamos o número de átomos nas configurações, até um ponto que as partículas fiquem estruturalmente alongadas. Isso leva ao fato de que essas estruturas não são esféricas e nem perfeitamente simétricas (como será discutido na parte de análise de mínimos globais putativos).

Como as partículas não tendem à esferas, não existe dessa forma um único raio (R) para se determinar o diâmetro das mesmas. Dessa forma, inicialmente consideramos que a partícula possui um raio R_1 , que corresponde a maior distância do centro de massa até a parte mais extrema do cluster, e R_2 , a metade do diâmetro do cluster. Dessa forma, calculamos uma média desses raios, R_{av} , que auxilia no estudo dessas partículas, como se as mesmas fossem estruturas esféricas. Para isso usamos a seguinte formulação matemática:

$$R_{av} = \frac{(R_1) + (R_2)}{2}. \quad (3.5)$$

Pode-se notar na Figura 10 o comportamento das estruturas com o aumento do número de átomos, mostrando uma tendência praticamente linear do crescimento da média dos raios para os clusters mais estáveis (linha vermelha). Além disso as estruturas que não representam as mais estáveis, em grande maioria, também acabam tendo o R semelhante ao das estruturas mais estáveis, que se dá entre 2,0 a 9,0 Å para a maioria dos clusters, e em torno de 2,0 a 7,0 Å para as estruturas de mínimos globais putativos (pontos vermelhos). Dessa forma podemos determinar que a grande maioria das partículas não tinham tamanho superior a 2 nm (1 nm = 0,1 Å), uma vez que o diâmetro é igual a $2R_{av}$. Isso mostra que as estruturas em geral possuem tamanhos muito semelhantes dentro de cada composição que estudamos, demonstrando que nossa estratégia de geração de estruturas foi muito eficiente, uma vez que as partículas se mostraram com raios bastante semelhantes. Dessa forma, no sistema que estudamos, a estabilização no tamanho das interações entre os átomos no interior da partícula e também em sua superfície leva ao fato de que o raio das partículas vai se manter crescendo linearmente. Porém, se continuássemos a adicionar unidades de TiO_2 indefinidamente, a partícula chegaria

Figura 10 – Raio $\times$ Número de Unidades de TiO_2 . A linha vermelha corresponde a tendência quase linear do comportamento das estruturas mais estáveis e os pontos em vermelho correspondem as estruturas de mínimos globais putativos propriamente ditas.

Fonte: Autoria própria.

a um tamanho tão grande que seria menor a variação de tamanho em comparação com os clusters iniciais, pois cada unidade adicionada seria muito pequena em relação à partícula, o que levaria a uma mudança no comportamento da curva.

3.1.2 Análise das energias dos clusters de TiO_2

Energia de ligação dos clusters de TiO_2

A energia de ligação (EL) é um parâmetro que serve para medir o valor médio das energias de dissociação em fase gasosa, à temperatura ambiente, para todas as ligações do mesmo tipo dentro de uma mesma espécie química (definição dada pela IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry). (82)

Para se calcular a EL dos clusters usamos o seguinte formalismo:

$$EL = \frac{(E_{total}^{Cluster}) - ((x(E_{total}^M)) + (2x(E_{total}^O)))}{N}, \quad (3.6)$$

onde $E_{total}^{Cluster}$ corresponde a energia total em eV encontrada nos cálculos de estrutura eletrônica para cada um dos clusters, (E_{total}^M) a energia total do átomo livre de metal em eV, (nesse caso o átomo de Ti), (E_{total}^O) a energia total em eV do átomo livre de O, x o número de átomos

de metal na estrutura da partícula e N o número total de átomos no cluster, nos garantindo assim o valor de EL por átomo. Na Figura 11 podemos ver como se dá o comportamento da EL para os clusters de TiO_2 , onde temos o início de uma tendência linear a partir de -6,70 eV para clusters com $n > 10$.

Figura 11 – Energia de Ligação $\times$ Número de Unidades de TiO_2 . A linha vermelha corresponde ao comportamento da energia das estruturas mais estáveis e os pontos em vermelho correspondem as estruturas de mínimos globais putativos propriamente ditas. As linhas pontilhadas em amarelo e verde correspondem respectivamente ao valores de energia de ligação calculadas para o bulk de Rutila e Anatase

Fonte: Autoria própria.

Também podemos notar que existe uma menor variação energética para os clusters de mais alta energia para os clusters mais estáveis, dentro dessas estruturas com $n > 10$. Isso se dá pelo fato de que essas partículas, na grande maioria, possuem estruturas que começam a tender para uma repetição constante da alocação dos átomos em seu interior e na região mais próxima à superfície do cluster. Assim, existem muitos átomos na estrutura e pouco espaço para alocação, o que influencia diretamente nessa repetição estrutural e com isso em uma menor variação de energia quando se comparam essas partículas.

O comportamento relatado da EL se mostra concomitante com os gráficos de outros parâmetros analisados anteriormente, como é o caso do d_{av} e do NC, onde também notamos que ocorre um início de estabilização nos valores para estruturas com $n > 10$, como pode ser visto nas Figuras 7 e 8. Conforme a estrutura chega a um d_{av} máximo, em torno de 1,85 Å, que é o estiramento da ligação que ainda permite manter uma interação entre os átomos de Ti e O, e um NC de aproximadamente 2,75 NNN, chegamos à tendência de estabilização estrutural da partícula.

Essa análise também é válida para relacionarmos a EL e o σ (Figura 9) nesses clusters.

O parâmetro de ordem de ligação química indica o quanto de ligações M—O existem dentro da partícula, sendo que, conforme ocorre a estabilização estrutural, menor a possibilidade de haverem interações que não sejam entre M—O, ou seja, a organização interna das partículas ajuda os clusters de $n > 10$ terem uma menor variação energética quando comparados.

Outra característica que podemos ver na Figura 11 é que a tendência da curva (linha vermelha) é descendente conforme se aumenta o tamanho dos clusters e isso se dá pois a EL começa a alcançar um valor próximo ao do *bulk*. Isso se dá pois se inicia um crescimento padronizado nas estruturas dos clusters, como pode ser visto na Figura 10, uma vez que esse crescimento é praticamente linear, ou seja, existe uma redução do efeito quântico em relação ao tamanho do cluster. Podemos ver que a variação de energia é brusca nas partículas com $n < 7$, uma vez que as estruturas ainda estão passando pelo processo de estabilização estrutural.

3.1.3 Densidade de estados dos clusters de TiO_2

Podemos definir a densidade de estados, ou DOS (abreviação do inglês para *Density of States*), como sendo uma propriedade que serve para medir o empacotamento de um sistema mecânico quântico em níveis energéticos. Dessa forma a análise do DOS se dá através do estudo da disponibilidade de níveis de energia livres para ocupação. Para determinar se um DOS possui uma alta probabilidade de representar uma quantidade relevante de níveis energéticos ocupados, basta estudar a amplitude dos picos de densidade de estados por energia, sendo que quanto maior é esse pico, maior quantidade de níveis de energia ocupados (Figura 12).

Porém se em um dado valor de energia a amplitude de um pico é baixa ou igual a zero, isso indica que naquele ponto a possibilidade de determinarmos um estado ocupado no sistema é nulo. Na Figura 12 podemos ver o DOS para os 15 diferentes tipos de clusters de TiO_2 que usamos nesse trabalho. Podemos ver também que existe uma linha tracejada que indica o zero de energia, para os clusters de cada composição, sendo que as curvas azuis, anteriores ao zero de energia, corresponde ao orbital p do O e as curvas verdes posteriores, representam os orbitais d do Ti. Esses orbitais possuem grande relevância pois ajudam a definir a banda de condução (BC) e a banda de valência (BV) do composto. A diferença de energia entre essas bandas é conhecida como *band gap* ou banda proibida, sendo que se for muito grande essa diferença de energia, menos condutor é o composto, o que caracteriza um composto isolante.

Proveniente de nossos cálculos, a Figura 12, mostra o DOS para cada uma das composições de TiO_2 que estudamos nesse trabalho, sendo que os orbitais que mais contribuem na BC são os orbitais $3d$ do Ti, enquanto para a BV os orbitais que mais tem contribuição são os $2p$ do O (curvas em azul), o que mostra concordância com dados experimentais. Para podermos calcular o valor do *band gap*, fazemos a subtração do valor de energia encontrado para o orbital molecular ocupado de energia mais alta (*HOMO* - do inglês: *Highest Occupied*

Figura 12 – Densidade de estados para as 15 diferentes configurações de estruturas de mínimos globais putativos do TiO_2 , sendo que cada linha corresponde a um dos sistemas, iniciando em $n = 1$ até $n = 15$. A linha pontilhada indica onde se encontra o zero de energia.

Fonte: Autoria própria.

Molecular Orbital) e do orbital molecular não ocupado de energia mais baixa (*LUMO* - do inglês: *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). Os valores que encontramos para o *HOMO*, *LUMO* e *band gap*, podem ser vistos na tabela 1.

A seguir temos o formalismo usado no cálculo do *band gap*:

$$E_{gap} = HOMO - LUMO, \quad (3.7)$$

onde E_{gap} corresponde ao valor da energia do *band gap* e *HOMO* e *LUMO* aos orbitais de mais alta energia ocupado e de menor energia não ocupado, respectivamente.

Podemos ver que o *band gap* para a maioria das configurações ficou em torno de 2,60 a 2,80 eV, que é inferior aos dados existente na literatura científica (3,00 a 3,20 eV), medidos de forma empírica (24–26). O que explica os valores dos *band gap* que encontramos estarem abaixo do valor encontrado na literatura, se dá pelo fato do funcional PBE não ser tão bom para expressar o *band gap* das estruturas, uma vez que não descreve bem a distribuição de cargas no cluster. Porém esse funcional é utilizado em nosso trabalho, pois permite rodarmos cálculos com bons resultado para a maioria dos parâmetros estudados em um tempo relativamente curto O PBE . Um outro porém é que em nossos cálculos trabalhamos com aproximações e também estruturas muito pequenas, ou seja, os resultados nem sempre acabam sendo retratados com grande acurácia.

Tabela 1 – Energias em eV para *HOMO*, *LUMO* e *Band Gap* das estruturas mais relevantes de cada uma das configurações de $(\text{TiO}_2)_n$

Configuração	<i>HOMO</i> (eV)	<i>LUMO</i> (eV)	<i>Band Gap</i> (eV)
TiO_2	5,75	3,53	2,21
$(\text{TiO}_2)_2$	6,78	3,55	3,22
$(\text{TiO}_2)_3$	6,54	4,68	1,86
$(\text{TiO}_2)_4$	7,27	4,34	2,93
$(\text{TiO}_2)_5$	7,39	4,56	2,83
$(\text{TiO}_2)_6$	7,32	4,74	2,58
$(\text{TiO}_2)_7$	7,37	4,52	2,85
$(\text{TiO}_2)_8$	7,26	4,46	2,80
$(\text{TiO}_2)_9$	7,25	4,63	2,62
$(\text{TiO}_2)_{10}$	6,97	4,86	2,10
$(\text{TiO}_2)_{11}$	7,21	4,61	2,60
$(\text{TiO}_2)_{12}$	7,30	4,58	2,72
$(\text{TiO}_2)_{13}$	7,09	4,36	2,73
$(\text{TiO}_2)_{14}$	7,12	4,62	2,50
$(\text{TiO}_2)_{15}$	7,13	4,53	2,60

Fonte: Autoria própria

Analisando a Tabela 1, com o aumento do n de cada cluster, ocorre um ligeiro crescimento do *band gap*, até a estrutura com $n = 3$, onde se tem uma queda brusca da energia, sendo que isso se mostra correlacionado com a compactação estrutural do cluster, uma vez que essa estrutura tem um átomo de O centralizado, ajudando a manter o cluster mais coeso. Esse fenômeno se repete mais adiante, podendo ser observado para as estruturas com $n = 6$ e 10, onde a energia do *band gap* oscila um pouco devido também a modificações estruturais. A partir de clusters com $n = 6$ já se inicia a formação de uma estrutura não mais com tendência achatada, mas sim com uma estrutura mais organizada em camadas de átomos distintos.

Em $n = 10$ a estrutura tem um dos átomos de O, que fazia dupla ligação na superfície do cluster orientado mais ao centro do mesmo, o que garante mais coesão estrutural à partícula. Com isso esses clusters acabam tendo uma compactação maior. Isso demonstra que existe uma

correlação implícita entre o tamanho da partícula e o seu *band gap*, e que gradualmente esses valores vão se alterando conforme a estrutura cresce e se aproximando mais dos resultados experimentais.

Ainda ligado ao crescimento dos clusters, podemos observar na Figura 12 que existe uma correlação entre o crescimento de n de cada uma das 15 diferentes configuração e a localização dos estados. Com o aumento do número de átomos no sistema, temos uma menor localização dos estados, sendo que para os clusters com $n > 9$ já é possível notar a formação de uma banda. Então, começa a haver uma menor discretização dos estados, e dessa forma, uma maior tendência ao comportamento de um sistema de milhares de elétrons.

3.1.4 Mínimos globais putativos para clusters de TiO_2

As estruturas de mínimos globais putativos, otimizadas para cada uma das 15 diferentes composições iniciais desse trabalho, são apresentadas na Figura 6, e demonstram que todas as estruturas mais estáveis possuem, no máximo, dois átomos de O terminais fazendo dupla ligação com um átomo de Ti, que se encontra mais próximo da região que podemos definir como sendo a superfície do cluster. Além disso, também torna-se mais evidente a compactação das estruturas conforme as partículas vão crescendo, com os átomos de O se alocando no centro das configurações, ajudando assim na coesão estrutural.

Podemos observar, ainda na Figura 6, como as estruturas vão crescendo e tendendo a manter os átomos de O terminais em posições opostas e praticamente inversas, com finalidade de manter as duplas ligações o mais longe possível uma das outras. Isso ocorre, pois como as mesmas são centros ricos em elétrons, causam o efeito de repulsão, que no caso do TiO_2 leva a uma elevação da energia. Esse efeito dos átomos de O terminais serem bastante relevantes na estrutura dos clusters de TiO_2 se dá pelo fato dos átomos de Ti não serem muito mais volumoso do que os átomos de O.

Dessa forma os átomos de O acabam se dirigindo e se distribuindo, em sua grande maioria, próximo da região que se caracteriza como a superfície dos clusters. No limite da superfície não existem outros átomos que possam interagir repulsivamente ou mesmo atrativamente, evitando assim situações que possam levar ao rompimento de ligações que, como já discutido anteriormente, se estabilizam em torno de 1,85 Å (Figura 7a). Outro fato importante em relação a esse efeito dos átomos de O terminais é que os mesmos auxiliam na minimização da energia de Coulomb entre os átomos, o que ajuda na compactação dos clusters e também no processo onde temos a estrutura começando a tender para uma forma mais organizada e alongada. Assim temos um processo de formação estrutural em camadas de átomos, sendo visível na Figura 6, que os clusters se organizam em duas camadas de átomos de Ti, separadas por uma camada de O.

Também podemos ver que, a partir da estrutura com $n = 3$, o centro do cluster acaba natu-

ralmente sendo ocupado por ao menos um átomo de O, que possui funcionalidade estrutural no cluster. Como já dito anteriormente, esse fenômeno ocorre para que se mantenha a coesão da estrutura, evitando assim uma quebra eminente da mesma. Como no centro do cluster temos um átomo bastante eletronegativo interagindo com átomos de Ti (os quais possuem caráter de carga mais positiva distribuída sobre os átomos), a estrutura desses clusters começa então a tenderem a uma compactação em uma forma não tão mais achatada. Se analisarmos a Figura 7a, torna-se claro que ocorre uma diminuição na intensidade de crescimento do d_{av} para $n = 3$ em comparação com os anteriores, sendo já um efeito da tendência de compactação dos clusters, com um átomo de O central garantindo a coesão estrutural.

Na composição com $n = 5$ temos um fenômeno que foge à tendência de compactação com um átomo de O no centro da estrutura, sendo que ocorre uma abertura da estrutura, que leva a um aumento mais rápido do d_{av} , já que a configuração acaba tendo mais espaço para crescer. Nesse caso temos uma estrutura quase lamelar, que já demonstra uma tendência do TiO_2 em formar camadas. No caso desse cluster, com o crescimento do d_{av} (Figura 7a), torna-se eminente também o crescimento do NC (Figura 8a), uma vez que os átomos conseguem se distribuir um pouco mais espacialmente e dessa forma interagem mais um com os outros. Após isso, ocorre novamente uma compactação da estrutura, com átomos de O se alocando no centro de massa dos clusters de $n = 6 - 11$, onde temos uma queda no d_{av} (Figura 7a), até que o mesmo inicie a estabilização.

Com isso inicia-se também a estabilização do NC para cada uma das composições (Figura 8a) a partir da estrutura com $n = 6$, em torno de 2,75 NNN, com uma pequena variação na estrutura com $n = 9$, devido a uma maior compactação da mesma pelo fato de haverem mais átomos de O no centro do cluster. Analisando a Figura 9, é possível ver que as estruturas com $n = 8$ e 9, acabam tendo um pouco mais de interações do tipo O–O em seu interior, fazendo com que o parâmetro de ordem química das ligações químicas se altere, em comparação com todas as outras composições analisadas. Juntamente a esse efeito, ocorre uma estabilização temporária no R_{av} dos clusters com $n = 8$ e 9, uma vez que o raio permanece igual para as duas composições em torno de 4,50 Å. Tudo isso está relacionado com a compactação dos clusters, porém mostra que, a partir dessas estruturas, as configurações começam a passar por uma mudança estrutural, que leva a formação de camadas bem definidas nos clusters com $n > 11$, ou seja, estruturas com $n = 8$ e 9 tem um comportamento estrutural de transição em relação às composições. Dessa forma os clusters com $n = 12 - 15$ se reorganizem e tomem uma forma, que visualmente (Figura 6) mostrem as estruturas divididas em duas camadas de átomos de Ti e, mais ao centro, uma camada de átomos de O.

3.2 Clusters de $(\text{CeO}_2)_n$

Após as análises dos dados dos clusters de TiO_2 , iniciamos a análise dos resultados dos clusters de CeO_2 . Assim como fizemos para o TiO_2 , também analisaremos os mesmos parâmetros para os clusters de CeO_2 . Dessa forma, tentamos manter um padrão semelhante de análises tanto para TiO_2 quanto para CeO_2 . Obviamente, pelo fato de estarmos analisando dois óxidos diferentes, os resultados serão também diferentes. Porém, a metodologia de análise é a mesma e esperamos que tudo o que foi coerente na metodologia de análise do TiO_2 seja também coerente para o CeO_2 . Como já é de se esperar analisamos 15 diferentes composições de CeO_2 , com n variando de 1 a 15, onde n corresponde ao número de unidades de CeO_2 na estrutura do cluster. A primeira diferença entre os átomos de metal presente nesses clusters é que o átomo de Ce é maior que o Ti (o Ce tem 58 prótons e Ti tem 22 prótons). Consequentemente, o Ce tem mais elétrons, fazendo com que o raio atômico seja maior também (o Ce tem 2,35 Å, enquanto que o Ti tem 1,87 Å). Logo os clusters de CeO_2 tendem a serem maiores do que os clusters de TiO_2 .

Para iniciar os cálculos de estrutura eletrônica do CeO_2 nós utilizamos o arquivo de entrada com as posições geométricas (descrição no apêndice B desse trabalho)(57,58), já otimizadas, das 15 composições de TiO_2 , substituindo no arquivo todos os átomos de Ti por Ce. Esse procedimento é conhecido como *crossover* (descrito no capítulo 2 de metodologia) e nos ajudou na construção inicial dos clusters de CeO_2 . Esse procedimento é bastante arrojado, porém não garantiu que as estruturas já estivessem otimizadas, necessitando dessa forma aplicarmos cálculos de estrutura eletrônica. Mesmo assim, partir de uma estrutura que sabemos ter uma geometria inicial organizada permite que os cálculos, ao relaxarem as estruturas, não levem muito esforço computacional, o que por consequência ajuda a diminuir o tempo de cálculo dessas estruturas.

Energia total relativa dos clusters de CeO_2

O formalismo usado no estudo da energia total relativa dos clusters de CeO_2 é o mesmo que foi usado anteriormente para os clusters de TiO_2 , ou seja, estudamos a variação de energia em relação a estrutura mais estável para cada composição. Podemos observar na Figura 13 que a variação da energia total relativa dos clusters ficou em torno de 5,00 meV, sendo que grande maioria das estruturas possui uma diferença energética, em comparação com a estrutura mais estável, em torno de 2,00 meV. Isso nos leva a crer que são muitos os clusters com energia e estrutura semelhantes, porém não totalmente iguais (Figura 14). Também conseguimos ver regiões nessa figura onde podemos esperar diferenças estruturais relevantes, ou seja, modificações da tendência de cada uma das curvas de cada composição.

Figura 13 – Energia total relativa dos clusters de CeO_2 em função do número de estruturas do composto. A energia total relativa é dada em meV/n , onde n representa o número de unidades de CeO_2 dentro da estrutura do cluster.

Dessa forma, encontramos clusters onde a geometria estrutural mudou bastante, em outras palavras, quando ocorre uma diminuição acentuada da energia total relativa.

Na maioria das vezes, dentro do intervalo em que ocorre essa queda brusca de energia, temos uma grande quantidade de estruturas com energia muito próximas, o que leva a formação de patamares entre um ponto de energia e outro, nas curvas de energia de cada composição (Figura 13). Essa pequena diminuição energética indica somente uma reorganização gradual da estrutura dos clusters para uma estrutura mais estável, ou seja, são estruturas de transição entre um cluster com geometria menos estável e um de maior estabilidade.

Figura 14 – Mínimos globais putativos e os isômeros mais relevantes para clusters de $(\text{CeO}_2)_n$, com n variando de 1-15, dentro de um intervalo de análise de 2,00 meV. A comparação feita se baseia na energia total relativa, onde a energia da estrutura mais estável é considerado como o zero de energia e, dessa forma, todas as estruturas do sistema em estudo são comparadas em relação a estrutura mais estável.

Fonte: Autoria própria.

Esse processo pode ser estudado praticamente passo a passo para esses isômeros, até o momento em que se dá a diminuição brusca de energia, o que indica que a estrutura se organizou em uma forma diferente, porém mais estável. Esse efeito vai se repetindo até que a estrutura não consiga mais variar, ou seja, até o ponto que se encontram as estruturas mais estabilizadas de cada sistema. Observando o comportamento das curvas de cada composição, é nítido que esse fato mencionado, referente a muitos isômeros se comportarem como estruturas de

transição, ocorre principalmente nas partículas com $n > 5$. Esses clusters são os que tem os átomos de O terminais começando a serem alocados mais ao centro da partícula (Figura 14).

Para que essa mudança estrutural ocorra, a energia dos clusters tem que ir diminuindo vagarosamente, uma vez que um átomo muito eletronegativo está sendo alocado em uma região mais centralizada. Se não ocorrer esse procedimento de diminuição gradual da energia, pode-se chegar a uma estrutura com energia mais alta do que ocorreria sem o surgimento dessas estruturas de transição, ou então que não é um isômero realmente representativo de uma determinada composição. Portanto, para evitar que ocorra um possível erro na estrutura dos clusters mais estáveis, é necessário uma grande quantidade de cálculos de estrutura eletrônica, o que fez com que cada uma das configurações com $n > 5$ tivessem entre 150 a 200 estruturas.

O grande desafio para esses sistemas é a pouca quantidade de informação presente na literatura científica, referente aos clusters de CeO_2 com $n > 5$. Dessa forma, foi preciso determinar uma quantidade maior de estruturas para aplicar os cálculos. Com o aumento gradual de 3 átomos nos clusters das 15 composições estudadas, ocorre naturalmente um aumento no esforço computacional durante os cálculos de estrutura eletrônica. Isso acaba por tornar o trabalho computacional cada vez mais demorado, a ponto de algumas estruturas não convergirem. Devido então a esses limitantes que existem durante o cálculo das estruturas eletrônicas dos clusters de CeO_2 e também pelo tempo limitado desse projeto de mestrado, tomamos por base uma quantidade entre 150 a 200 estruturas por composição.

3.2.1 Análise das características estruturais dos clusters de CeO_2

Distância média de ligação e número de coordenação nos clusters de CeO_2

Assim como fizemos para os cluster de TiO_2 , também iniciaremos a análise das estruturas eletrônicas dos clusters de CeO_2 passando pelo d_{av} e pelo NC. Logo em seguida estudamos o σ e o raio das partículas. As Figuras 15 e 16 nos trazem o comportamento do d_{av} e do NC respectivamente. Os gráficos de d_{av} mostram um comportamento bastante irregular, porém com uma tendência assintótica para as estruturas com $n > 7$, iniciando uma estabilização tímida das partículas em torno de 2,30 Å, como pode ser observado no gráfico 16a. Esse efeito se dá pelo comportamento de maior centralização dos átomos de O no cluster de CeO_2 , que se inicia já em estruturas com um número mais reduzido de átomos na estrutura, como é o caso das partículas com $n = 5$ e 6. Nessas estruturas ocorre uma diminuição da quantidade de átomos de O fazendo duplas ligações na região mais superficial dos clusters, como pode ser observado na Figura 14.

Esse processo de alocação de átomos muito eletronegativos, em uma região mais centralizada acaba por trazer mais estabilidade aos clusters, fazendo com que suas energias caiam um

Figura 15 – Em (a) temos a distribuição dos valores da distância média de ligação em Å, dentro de cada composição de $(\text{CeO}_2)_n$, com n variando de 1-15, sendo que a linha vermelha indica os valores para os clusters de estruturas de mínimos globais putativos. Em (b) e em (c) também temos a distribuição dos valores de d_{av} , porém nesses casos são para as espécies que compõem o cluster, ou seja, d_{av} para Ce e para O respectivamente.

Fonte: Autoria própria.

Figura 16 – Em (a) temos a distribuição dos valores médios de número de coordenação com unidade baseada no número de vizinhos mais próximos (NNN - do inglês - *Number of Nearest Neighbours*), dentro de cada composição de $(\text{CeO}_2)_n$, com n variando de 1-15, com a linha vermelha indicando o número de coordenação para as estruturas de mínimos globais putativos. O mesmo raciocínio ocorre em (b) e em (c), sendo que nesse caso são para as espécies que compõem o cluster, ou seja, Ce e O respectivamente.

Fonte: Autoria própria.

pouco devido a maior coesão da estrutura. Isso provoca um início de estiramento das ligações Ce—O já em clusters que possuem poucos átomos. Essa mudança, além de causar o estiramento da ligação, ainda dá a possibilidade de dentro da composição haver em um pequeno espaço de variação energética (próxima da energia da estrutura mais estável) a existência de isômeros não tão semelhantes ao mínimo global, ou seja, isso indica que podem haver isômeros não tão semelhantes que podem coexistir para uma dada configuração.

Essas partículas iniciam então um processo de organização estrutural, chegando em uma estrutura bastante simétrica, mais compactada, com um ou nenhum átomo de O fazendo dupla ligação na região próxima da superfície do cluster, mostrando uma tendência estrutural um pouco mais condensada, para as partículas com n variando de 7 a 10. Nos gráficos da Figura 15 podemos ver que, nos clusters com $n = 7$, ocorre uma diminuição grande do d_{av} , devido à essa compactação estrutural e, depois disso, um crescimento lento do d_{av} até que, nas estruturas com $n > 10$, ocorre um início de estabilização desse parâmetro, que se dá em torno de 2,28 Å.

Aliado a isso, torna-se evidente a semelhança do comportamento dos gráficos das espécies Ce e O para o d_{av} (gráficos 15b e 15c, respectivamente). Podemos ver que os gráficos 15a e 15c são extremamente semelhantes, o que leva a crer que existe uma grande influência dos átomos de O na estrutura dos clusters de CeO₂. E isso se dá devido a esse comportamento da busca por estabilização do d_{av} , uma vez que os átomos de Ce são bastante volumosos e, dentro da estrutura, forçam átomos de O a se alocarem em regiões que podem ter alta densidade eletrônica, causando assim repulsão. Isso pode desestabilizar muito a partícula, o que torna então a alocação dos átomos de O um fator crucial para o cluster.

Assim o d_{av} da espécie O acaba influenciando no d_{av} total dos clusters de CeO₂, iniciando a estabilização da espécie em torno de 2,28 Å também, para clusters com $n = 11 - 15$. Para a espécie Ce (gráfico 15b), após a compactação dos clusters com $n = 7$, ocorre um crescimento do d_{av} (praticamente linear) até as partículas com $n = 10$, onde se inicia uma estabilização do d_{av} em torno de 2,22 Å, que é um valor muito semelhante ao dos clusters como um todo, para $n > 10$. Isso mostra que existe a formação de uma organização interna dos átomos dessas partículas. Obviamente, essa característica está ligada com a formação das camadas de Ce e O nos clusters.

Devido a esse comportamento do d_{av} , o NC também acaba se comportando de maneira semelhante, sendo que com a compactação da estrutura em $n = 7$ os átomos de O e Ce se alocam de forma que não ocorram repulsões bruscas na estrutura, o que força os átomos a se organizarem de uma forma que ocorra o surgimento de uma primeira separação em camadas de Ce, porém ainda não tão definida. Esse efeito ocorre, pois a configuração com $n = 6$, possui um NC muito alto, devido ao fato de haverem muitos átomos próximos uns dos outros, sendo que com a adição de uma nova unidade de CeO₂, a estrutura acabaria sofrendo com efeito de repulsões, caso não acontecesse uma mudança na estrutura.

Essa organização acaba fazendo com que tanto o d_{av} , quanto o NC diminuam, uma vez que essa partícula com $n = 7$, se comporta como uma estrutura de transição. Após isso, com a

adição de uma nova unidade de CeO_2 , a estrutura relaxa um pouco e ocorre um crescimento praticamente linear para o NC dos clusters com $n > 7$ (gráfico 16a), sendo que para as partículas com $n = 13 - 15$, se mostra um início de estabilização em torno de 4,00 NNN. Assim, como a espécie O se mostrou bastante relevante para o comportamento do d_{av} nos clusters de CeO_2 , isso também foi visto para o NC (gráfico 16c), sendo que o NC para a espécie O também cresce praticamente de forma linear para NC das partículas com $n > 7$, sendo que as estruturas com $n > 10$, começa a ocorrer uma tendência de estabilização do NC em torno de 3,50 NNN.

Como a alocação dos átomos de O se mostra importante para a coesão nas estruturas, acabam ficando cercados por vários outros átomos, o que causa assim o crescimento do NC para estruturas maiores. Com o aumento do NC a 4 NNN, que pode ser visto no gráfico 16a, o que indica que o cluster cada vez mais inicia uma estruturação baseada em camadas. Nos clusters com $n > 10$, essa organização é bastante evidente, como pode ser visto na Figura 14, onde temos a formação de duas camadas de átomos de Ce, todos fazendo ligações em forma de ponte com átomos de O.

No gráfico 16b, o comportamento do NC do Ce se mostra quase linear em torno de 5,00 NNN, indicando que, para esses clusters com $n > 8$, as camadas duplas de átomos de Ce estão começando a se consolidarem como a estrutura padrão dessas partículas (Figura 14). Dessa forma, para que se possa adicionar novas unidades de CeO_2 , deve existir espaço na região próxima da superfície, de tal forma com que a nova unidade consiga levar seus átomos de O a interagirem com átomos de Ce das duas camadas. Essa nova unidade de CeO_2 , por conter um átomo bastante volumoso, acaba por ter interação com o átomo de O mais centralizado e mais próximo, levando a uma melhor coesão da estrutura. Devido a isso, o NC dos átomos de Ce se estabiliza antes dos átomos de O que, devido ao crescimento de número de unidades no cluster e, por muitos dos átomos de O estarem alocados no centro da estrutura, temos uma estabilização a partir das partículas com $n > 10$.

Ordem química das ligações nos clusters de CeO_2

Com essa tendência em formar duas camadas de átomos de Ce e, consequentemente, também ter uma organização específica para os átomos de O, esses clusters, em alguns casos, acabam tendo aproximações entre átomos de mesma espécie. As aproximações se dão nos átomos de O que, por serem muito eletronegativos, acabam interagindo e assim alterando um pouco a tendência esperada para o parâmetro σ , que mede a ordem química das ligações dos clusters de CeO_2 , em outras palavras, as ligações do tipo Ce—O. Podemos observar esse comportamento do σ na Figura 17, sendo que para os clusters com $n > 8$ ocorre essa variação na tendência. Assim como já foi explicado antes (na descrição de σ para o TiO_2), o σ que vai descrever os clusters com melhores interações M—O, é aquele onde o resultado de σ é de

exatamente -1. Porém, isso não indica necessariamente que um cluster de CeO_2 somente com ligações do tipo Ce—O seja o mais estável. Esse fato nem sempre é observado, devido o tamanho dos átomos de Ce, que acabam por empurrar os átomos de O quando são adicionados na estrutura da partícula. Dessa forma, acaba por fazer com que átomos muito eletronegativos fiquem alocados muitas vezes em regiões em que existam muitos outros átomos de mesma espécie, o que os levam a ter que interagir para manter a coesão estrutural do cluster.

Figura 17 – Parâmetro de ordem química das ligações M-O $\times$ Número de Unidades de CeO_2 .

Fonte: Autoria própria.

Para clusters onde já existe um número relativamente grande de átomos de Ce, a probabilidade do σ ser alterado para as estruturas mais estáveis é maior, uma vez que, ao relaxar, a estrutura muitas vezes não mantém um formato geométrico muito simétrico. Outro fato que pode interferir é o fato das camadas de Ce não ficarem muito bem distribuídas paralelamente e dessa forma, interferir na compactação da partícula, o que leva uma maior interação de átomos de mesma espécie. Assim, nos casos das partículas com $n = 9, 10, 11, 12$ e 15 podemos observar que existem estruturas com $\sigma = -1$. Porém, devido ao grande esforço envolvido para manter a coesão estrutural da partícula, esses clusters tem sua energia muito mais alta do que as estruturas que relaxaram e acabaram por ter alguma interação do tipo O—O.

Raio médio dos clusters de CeO_2

Podemos ver, na Figura 18, que o crescimento das estruturas de CeO_2 em questão do raio (R) se mostra não tão linear como ocorreu com os clusters de TiO_2 . No caso das partículas de CeO_2 podemos notar que as estruturas de mínimos globais putativos são as que tem uma tendência do R ser mais reduzido dentro de suas respectivas composições.

Figura 18 – Raio $\times$ Número de Unidades de CeO_2 . A linha vermelha corresponde a tendência quase linear do comportamento das estruturas mais estáveis e os pontos em vermelho correspondem as estruturas de mínimos globais putativos propriamente ditas.

Fonte: Autoria própria.

Esse fenômeno se dá obviamente pela compactação se iniciar já em estruturas com n relativamente pequeno e que leva a alocação dos átomos de O em uma região mais central do cluster. Assim, ocorre um crescimento mais lento no R dos clusters, uma vez que as estruturas tendem a se compactarem para não haver um estiramento muito grande das ligações, devido a possíveis interações entre átomos de mesma espécie. Então, com a formação das duas camadas de Ce paralelas, começa a ocorrer uma estabilização do raio dos clusters próximos a 5,00 Å.

3.2.2 Análise das energias dos clusters de CeO_2

Energia de ligação dos clusters de CeO_2

Usando o formalismo matemático presente na equação 3.6, determinamos todas as energias de ligações para cada composição de clusters de CeO_2 , como pode ser visto na Figura 19. Podemos observar que a EL para as partículas de CeO_2 , dentro de cada composição, não mostra uma variação muito grande para a maioria dos clusters, sendo que essa variação se mostra com uma tendência em torno de 0,11 eV dentro de cada composição para as estruturas de $n > 6$. Com o início da estabilização do d_{av} , temos uma menor variação do estiramento das ligações, o que leva assim a uma EL muito mais semelhante dentro de cada uma das composições onde esse comportamento de estabilização do d_{av} ocorre.

Figura 19 – Energia de Ligação $\times$ Número de Unidades de CeO_2 . A linha vermelha corresponde ao comportamento da energia das estruturas mais estáveis e os pontos em vermelho correspondem as estruturas de mínimos globais putativos propriamente ditas. A linha pontilhada em preto corresponde à energia de ligação calculada para o bulk de Fluorita.

Fonte: Autoria própria.

Podemos ver na Figura 18 que o crescimento do raio, R_{av} , dos clusters de CeO_2 não segue uma tendência linear, como ocorreu para o raio dos clusters de TiO_2 , sendo que ocorrem em certas regiões do gráfico patamares onde o tamanho da partícula se estabiliza, devido a compactação. Com essa semelhança estrutural em função do tamanho, podemos dizer que as partículas, mesmo variando de composição, são bastante semelhantes, o que nos leva a obter também valores de EL com pequena variação energética entre as partículas dentro de um determinado conjunto. Esse processo de compactação muito grande, para os clusters de CeO_2 , acaba por interferir na comparação entre a EL das estruturas dos nossos clusters com a energia de coesão calculada para o *bulk* de fluorita, uma vez que, como as estruturas são muito condensadas, sendo que em muitos casos não ocorre uma alteração do R dos clusters, isso faz com que a EL não varie muito de sistema para sistema, causando assim essa diferença visível entre os mínimos globais (pontos em vermelho na Figura 19) e o *bulk* de fluorita.

Além disso, assim como ocorreu para os clusters de TiO_2 , também podemos ver que o comportamento da curva da EL mostra uma tendência de queda para as estruturas que estão se estabilizando, ou seja, a variação de energia entre estruturas com $n < 5$, acaba se mostrando bem mais brusca, uma vez que as estruturas estão iniciando o processo de compactação.

3.2.3 Densidade de estados dos clusters de CeO_2

Existe uma correlação entre o crescimento do n de cada uma das 15 diferentes composições e a localização dos estados, uma vez que, com o aumento do número de átomos no sistema, ocorre uma menor localização dos estados e, por conseguinte, uma menor discretização da energia dos orbitais. Assim como se dá o comportamento dos clusters de TiO_2 para o

Figura 20 – Densidade de estados para as 15 diferentes composições de estruturas de mínimos globais putativos do CeO_2 , sendo que cada linha corresponde a um dos sistemas, iniciando em $n = 1$ até $n = 15$. A linha pontilhada indica onde se encontra o zero de energia.

Fonte: Autoria própria.

DOS, também ocorre o mesmo fenômeno para o CeO_2 , como podemos observar na Figura 20. Assim, quanto maior a energia relacionada com o sistema, maior será a quantidade de estados disponíveis.

Dessa forma se tem o início da formação de uma banda para os clusters com $n > 5$. Esse fato se dá bem mais precoce no CeO_2 do que no TiO_2 , pois o átomo de Ce é relativamente grande, o que necessita de mais coesão estrutural, forçando já nas estruturas menores os clusters terem átomos de O alocados mais no centro da estrutura, o que tende a estabilizar a partícula. Assim, a mesma começa a tender já em estruturas com n pequenos a uma estrutura geométrica mais semelhante ao de uma partícula com milhares de átomos.

Analizando a Figura 20, podemos ver que o principal orbital que contribui com a banda de valência (BV) é o $2p$ do O (curva em azul), enquanto que para a banda de condução (BC) o principal orbital é o $4f$ do átomo de Ce (curva em vermelho). Correlacionado com esse dado, também podemos observar na Tabela 2 que o *band gap* calculado para cada uma de nossas 15 diferentes configurações se manteve em torno de 1,80 a 1,90 eV na maioria dos casos, o que se mostram valores bastante pequenos em relação ao existente na literatura científica, que é de aproximadamente 3,19 eV para estudos experimentais. (34) Obviamente essa análise foi comparada com valores experimentais, uma vez que, até então, não se tem registro na literatura científica para estudos de clusters de CeO_2 com $n > 5$.

Tabela 2 – Energias em eV para HOMO, LUMO e *Band Gap* das estruturas mais relevantes de cada uma das configurações de $(\text{CeO}_2)_n$

Configuração	HOMO (eV)	LUMO (eV)	<i>Band Gap</i> (eV)
CeO_2	5,20	3,03	2,17
$(\text{CeO}_2)_2$	5,87	3,62	2,25
$(\text{CeO}_2)_3$	5,57	4,18	1,39
$(\text{CeO}_2)_4$	5,82	3,99	1,83
$(\text{CeO}_2)_5$	5,26	3,95	1,31
$(\text{CeO}_2)_6$	5,54	3,91	1,63
$(\text{CeO}_2)_7$	5,53	3,96	1,57
$(\text{CeO}_2)_8$	5,71	3,82	1,89
$(\text{CeO}_2)_9$	5,71	3,79	1,92
$(\text{CeO}_2)_{10}$	5,53	4,01	1,52
$(\text{CeO}_2)_{11}$	5,79	3,90	1,89
$(\text{CeO}_2)_{12}$	5,83	3,96	1,87
$(\text{CeO}_2)_{13}$	5,73	3,86	1,87
$(\text{CeO}_2)_{14}$	5,78	3,86	1,91
$(\text{CeO}_2)_{15}$	5,64	3,90	1,74

Fonte: Autoria própria

Quando analisamos a Figura 20, com auxílio da Figura 14, podemos notar que, a partir do cluster com $n > 5$, inicia-se uma compactação da estrutura. O cluster com $n = 8$ é o primeiro a não ter nenhum átomo de O terminal fazendo dupla ligação em sua superfície. Isso faz com que os orbitais do $2p$ e do $4f$ se organizem de tal forma a ficarem muito semelhantes a bandas. O mesmo ocorre para os clusters com n subsequentes, levando dessa forma a muito pouco

variação no *band gap*, como pode ser observado na Tabela 2.

Assim como para o TiO_2 , os clusters de CeO_2 demonstram esses pequenos valores de *band gap* devido ao uso do funcional PBE, que acaba por não descrever tão bem o *band gap*, pois não considera a alocação de cargas no sistema, sendo preciso então calcularmos o mesmo usando a equação 3.7 apresentada na discussão do DOS do TiO_2 . Outro fator que é de extrema relevância para esses valores encontrados é o tamanho das partículas dos clusters de CeO_2 que usamos, já que as mesmas são bem menores do que as partículas utilizadas nas metodologias de cunho experimental, o que interfere dessa forma no valor final do *band gap*.

3.2.4 Mínimos globais putativos para clusters de CeO_2

Os clusters de CeO_2 demonstram uma tendência bastante interessante em comparação com os clusters de TiO_2 , que é a ocupação do centro estrutural em todas as estruturas com $n > 3$. Assim como no TiO_2 , nos clusters de CeO_2 ocorre inicialmente a ocupação central das estruturas com $n = 3$ e 4. Porém, a estrutura com $n = 5$ do CeO_2 não passa pela abertura estrutural, formando uma espécie de camada única, como ocorre para o cluster de TiO_2 . Isso faz com que as estruturas comecem um processo de alocação de átomos de O mais próximo ao centro de massa das partículas, sendo que, para configurações com $n > 8$, se torna mais difícil de se encontrar átomos de O fazendo dupla ligação na região mais externa dos clusters estáveis. Esse fenômeno culmina no surgimento de estruturas mais compactas de CeO_2 , devido a coesão garantida por esses átomos de O centralizados na estrutura.

Devido a esse comportamento e ao fato dos átomos de Ce serem volumosos, os átomos de Ce e O começam a buscar regiões que não se aproximem e nem se distanciem tanto, para se manter as estruturas mais estabilizadas possível, a ponto de quebrarem ligações. Com isso é possível ver que o d_{av} dos clusters de CeO_2 inicia uma estabilização em torno de 2,30 Å (Figura 15a), para clusters com $n > 10$, devido ao fato de ocorrer várias compactações das estruturas. Isso leva à estabilização das propriedades eletrônicas se darem em partículas com n grandes. Podemos ver na Figura 18 que a tendência para R_{av} desses clusters possui várias regiões onde temos partículas com n superiores, ou seja, mais átomos na configuração, porém com raio médio igual ao de estruturas menores, mostrando assim que as estruturas passam por diversas compactações. Quando analisamos também o σ (Figura 17), é possível ver que as estruturas com $n > 8$ possuem valores de ordem química de ligação diferentes do padrão esperado (padrão definido na discussão sobre o σ do TiO_2 desse mesmo capítulo). Esse comportamento está relacionado com maiores interações do tipo O–O no interior do cluster, devido a aproximações, uma vez que, como os átomos de Ce são volumosos, os mesmos causam um maior estiramento das ligações, sendo que, para diminuir esse problema, ocorre a compactação estrutural, o que leva a uma maior aproximação de muitos átomos da estrutura. Isso também culmina no fato do NC (Figura 16a) somente mostrar uma tendência

de estabilização em torno de 4 Å para estruturas com $n > 9$.

Assim, para evitar problemas estruturais, os clusters começam uma compactação em duas camadas de átomos de Ce, distribuídos próximos da superfície, com vários átomos de O se aglomeram no centro da partícula, com finalidade de garantir maior coesão. Esse comportamento pode ser observado na Figura 14.

3.3 Frequência vibracional para os clusters de TiO_2 e CeO_2

Um requerimento básico para suportar os resultados encontrados consistiu em verificar se todas as estruturas de mais baixa energia dos clusters de TiO_2 e CeO_2 , são verdadeiras configurações de mínimos globais. Então fizemos o estudo da frequência vibracional (FV) dos mesmos, uma vez que se somente encontrarmos valores positivos para as FV, então assim seria constatado que os clusters que consideramos mínimos globais, realmente são as estruturas mais estáveis e otimizadas dos sistemas que estudamos.

Os sistemas com N átomos possuem um total de $3N - 6$ modos de vibração, sendo que sistemas poliatômicos possuem modos normais de vibração independentes uns dos outros, com cada um desses modos normais envolvendo vibrações simultâneas de diferentes partes do sistema (molécula, partícula ou cluster), tais como ligações químicas diferentes. Dentro do código FHI-aims, existe uma implementação para poder ser feito o cálculo das FV de um sistema utilizando para isso a diagonalização de Hessianas, que são construídas embasadas no método da aproximação de diferenças finitas. Além disso, aplicamos a cada um dos átomos de nossas partículas um deslocamento de $\pm 0,0010$ Å nos eixos x , y e z para a aplicação do cálculo da matriz Hessiana. Como os clusters variaram de 3 a 45 átomos, temos então sistemas poliatômicos que, dessa forma, respeitam a regra de contagem de modos vibracionais baseada em $3N - 6$. Sendo assim, obtivemos uma variação de 3 diferentes modos vibracionais, para nosso menor cluster (MO_2), até 129 modos vibracionais diferentes, para nosso cluster com mais átomos ($(\text{MO}_2)_{15}$). Em nossos clusters, os estiramentos das ligações que estudamos se dão entre M—O, ou seja, entre Ti—O e Ce—O.

Nas curvas referente ao TiO_2 (Curvas em azul na Figura 21), pode-se ver que as FV para cada uma das configurações, que vão aumentando em número devido à quantidade de átomos envolvidos no cluster, iniciam gradualmente uma maior concentração de seus modos vibracionais dentro do intervalo de 500 a 1000 cm^{-1} , com o pico de maior intensidade próximo a 800 cm^{-1} . Os dados experimentais indicam que esses valores de FV para o TiO_2 devem ficar em torno de 220 a 610 cm^{-1} (83) para ser a chamada assinatura da rutila (que foi a fase utilizada nas estruturas de nossos clusters). Obviamente, esses valores experimentais não serão totalmente semelhantes aos nossos resultados, uma vez que consideramos sistemas isolados.

A análise comparativa para a maioria dos dados que obtivemos nesse trabalho para o CeO_2 se mostrou um pouco mais complicada, uma vez que são poucos ainda os trabalhos que en-

Figura 21 – Frequência Vibracional para os clusters de TiO_2 (curva azul) e CeO_2 (curva verde).

Fonte: Autoria própria.

volvem o estudo experimental de tal composto a nível de clusters. Nossos resultados para a FV desse composto (Curvas em verde na Figura 21) ficaram em torno de 325 a 675 cm^{-1} , com o pico de maior intensidade situado próximo a 500 cm^{-1} , sendo que, dentre os poucos trabalhos que encontramos, os dados referente à FV indicam que a assinatura do CeO_2 se dá em torno de 465 cm^{-1} para estudos experimentais. (84) Mesmo com a limitação imposta com o tamanho do sistema, ou seja, com o número de átomos dos clusters, a FV para as estruturas com $n > 5$, mostram picos de uma intensidade bastante relevante próxima dos dados existentes na literatura científica.

Quando comparadas as frequências vibracionais para os clusters de TiO_2 e CeO_2 , fica claro que para as estruturas com $n > 3$ ocorre uma inversão na intensidade dos picos, sendo que temos picos maiores para o TiO_2 em relação a CeO_2 . Isso se dá devido ao início de compactação das estruturas de CeO_2 , havendo uma grande transferência de cargas dos átomos de Ce

para os átomos de O, devido a eletronegatividade dessa espécie, levando assim a formação de um grande dipolo elétrico.

Pode-se ver também que intensidade dos picos do CeO_2 inicia uma estabilização nas composições com $n > 9$, sendo um fator concomitante com diversas outras análises que fizemos nesse trabalho, indicando então que começa a existir uma maior coesão estrutural das partículas. Esse fato, se dá exclusivamente, pela já citada, alocação mais centralizada dos átomos de O na estrutura do cluster, ou seja, devido aos átomos de Ce serem mais volumosos e necessitarem de uma organização interna que favoreça a estruturação da partícula. Assim, esses clusters começam a ter estruturas mais semelhantes e com isso a frequência vibracional também tende a ser mais parecida em caráter de intensidade.

Capítulo 4

Conclusão

Neste projeto de mestrado foram geradas estruturas para clusters de TiO_2 e CeO_2 , com configuração $(\text{MO}_2)_n$ e n variando de 1 a 15, usando um código desenvolvido no grupo (GOTnano) e com a estratégia de crescimento em árvore aliado à métrica Euclidiana. Também foram aplicados cálculos de estrutura eletrônica, com o auxílio do código FHI-aims, para se estudar as propriedades estruturais, eletrônicas, energéticas e vibracionais desses compostos.

A geração de estruturas para esses compostos se mostrou muito relevante, principalmente para os clusters de CeO_2 , pois são muito escassos os dados sobre esse composto na literatura científica, uma vez que a maioria dos dados existentes são em relação à estruturas com $n > 5$. Dessa forma, muitas partículas geradas nesse projeto são novas dentro da esfera dos estudos dos clusters, garantindo relevância a esses dados.

Proveniente das análises estruturais dos clusters desses compostos, nota-se que as estruturas mais estáveis dos clusters de TiO_2 possuem dois átomos de O terminais fazendo dupla ligação na região próxima à superfície das partículas para cada uma das 15 composições. Porém, no caso do CeO_2 isso não é verdade, sendo que para as estrutura de mínimos globais putativos, a partir de $n > 4$, para a maioria dos casos, ocorre no máximo um único átomo de O fazendo dupla ligação na região próxima à superfície do cluster. Esse fato se dá pois os átomos de Ce são volumosos e forçam a alocação de átomos de O na região de centro de massa das partículas para se ter uma maior coesão estrutural.

Nas análises energéticas desses compostos, foi visto que as energias de ligação para os dois dióxidos possuem uma variação bastante grande para as composições iniciais, uma vez que as mesmas estão passando pela estabilização estrutural. Isso faz com que a tendência da curva de EL para TiO_2 e para o CeO_2 mostrem uma queda brusca para partículas com $n < 7$, sendo que após isso se inicia uma estabilização praticamente linear dessa tendência. Esse fato se dá devido ao início da diminuição do efeito de tamanho quântico das partícula, ou seja, ocorre uma aproximação do valor de EL do *bulk* desses compostos, principalmente para o TiO_2 .

No estudo das características eletrônicas desses compostos, analisamos a densidade de estados (DOS) e o *band gap* das estruturas, comparando os valores que obtivemos com valores existente na literatura. (24–26, 34) Os valores de *band gap* encontrados são menores que os

existentes na literatura, pois nossos clusters são formados por um número bastante reduzido de átomos. Na análise do DOS, conseguimos determinar o quanto cada um dos orbitais dos átomos que formam os clusters auxiliam para a formação da banda de condução e de valência. Nas partículas de TiO_2 e de CeO_2 os orbitais $2p$ do O são os que contribuem para a sua formação da banda de condução, sendo que, no caso da banda de valência do TiO_2 , os orbitais que mais contribuem para sua formação são os $3d$ do Ti. No caso da banda de valência do CeO_2 , os orbitais que mais contribuem são os $4f$, uma vez que o Ce é uma terra rara do bloco dos lantanídeos, o que caracteriza esses orbitais mais energéticos como os que mais auxiliam na criação da banda de valência para esse composto.

O estudo das frequências vibracionais foi desenvolvido para que se tornasse possível determinar se as nossas estruturas mais estáveis eram realmente os mínimos globais putativos, tanto do TiO_2 quanto para o CeO_2 . Podemos afirmar que nossas estruturas são os mínimos globais putativos, uma vez que todas as frequências vibracionais encontradas são positivas e, assim, não possuem dependência com números complexos, ou seja, não possuem partes imaginárias, o que garante dessa forma significado físico aos dados que encontramos e, então, termos certeza que nossas estruturas mais estáveis são as mais representativas dentro de cada sistema estudado.

Referências

- 1 FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, p. 37–38, 1972.
- 2 FUJISHIMA, A.; RAO, T. N.; TRYK, D. A. Titanium dioxide photocatalysis. **J. Photochem. Photobiol.**, v. 1, p. 1–21, 2000.
- 3 WU, H.; WANG, L. S. Electronic structure of titanium oxide clusters: TiO_y ($y = 1-3$) and $(\text{TiO}_2)_n$ ($n=1-4$). **J. Chem. Phys.**, v. 107, p. 8221–8229, 1997.
- 4 MILLS, A.; Le Hunte, S. An overview of semiconductor photocatalysis. **J. Photochem. Photobio. A: Chem.**, v. 108, n. 1, p. 1–35, 1997.
- 5 VORONTSOV, A. V.; ALTYNNIKOV, A. A.; SAVINOV, E. N.; KURKIN, E. N. Correlation of TiO_2 photocatalytic activity and diffuse reflectance spectra. **J. Photochem. Photobio. A: Chem.**, v. 144, n. 2, p. 193–196, 2001.
- 6 MAROM, N.; KIM, M.; CHELIKOWSKY, J. R. Structure selection based on high vertical electron affinity for TiO_2 clusters. **Phys. Rev. Lett.**, v. 28, n. 10, p. 1–4, 2012.
- 7 AGNALDO, J. S.; BASTOS, J. B. V.; CRESSONI, J. C.; VISWANATHAN, G. M. Células solares de TiO_2 sensibilizado por corante. **Rev. Bras. Ens. Fisic**, v. 28, n. 1, p. 77–84, 2006.
- 8 HAMAD, S.; CATLOW, C. R. A.; WOODLEY, S. M.; LAGO, S.; MEJIAS, J. A. Structure and stability of small TiO_2 nanoparticles. **J. Phys. Chem. B**, v. 109, n. 33, p. 15741–15748, 2005.
- 9 LITTER, M. I. Heterogeneous photocatalysis: transition metal ions in photocatalytic systems. **Appl. Catal. B**, v. 23, n. 2, p. 89–114, 1999.
- 10 GÓRSKA, P.; ZALESKA, A.; KOWALSKA, E.; KLIMCZUK, T.; SOBCZAK, J. W.; SKWAREK, E.; JANUSZ, W.; HUPKA, J. TiO_2 photoactivity in vis and uv light: the influence of calcination temperature and surface properties. **Appl. Catal. B**, v. 84, n. 3, p. 440–447, 2008.
- 11 ZHENG-WANG, Q.; GEERT-JAN, K. Theoretical study of the electronic structure and stability of titanium dioxide clusters $(\text{TiO}_2)_n$ with $n = 1-9$. **J. Phys. Chem. B**, v. 24, n. 18, p. 8998–9007, 2006.
- 12 CASSIA-SANTOS, M.; SOUSA, V.; OLIVEIRA, M.; BUENO, P.; BACELAR, W.; ORLANDI, M.; BARRADO, C.; GOMES, J.; LONGO, E.; LEITE, E. et al. SnO_2 and TiO_2 based electronic ceramics. **Cerâmica**, v. 47, n. 303, p. 136–143, 2001.

- 13 CHIODO, L.; SALAZAR, M.; ROMERO, A. H.; LARICCHIA, S.; SALA, F. D.; RUBIO, A. Structure, electronic, and optical properties of TiO_2 atomic clusters: An ab initio study. **J. Chem. Phys.**, v. 135, n. 24, p. 1–10, 2011.
- 14 MOURÃO, H. A. J. L.; MENDONÇA, V. R.; MALAGUTTI, A. R.; RIBEIRO, C. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Quim. Nova**, v. 32, n. 8, p. 2181–2190, 2009.
- 15 CALATAYUD, M.; MINOT, C. Is there a nanosize for the activity of TiO_2 compounds? **J. Phys. Chem. C**, v. 113, n. 28, p. 12186–12194, 2009.
- 16 ZHU, T.; SHANG-PENG, G. The stability, electronic structure, and optical property of TiO_2 polymorphs. **J. Phys. Chem. C**, v. 118, n. 21, p. 11385–11396, 2014.
- 17 JIAN-ZHI, Z.; GUANG-TAO, W.; YONG-CHENG, L. Mechanical properties and electronic structures of cotunnite TiO_2 . **Chin. Phys. Lett.**, v. 25, n. 12, p. 4356–4359, 2008.
- 18 MOHAMAD, M.; HAQ, B. U. L.; AHMED, R.; SHAARI, A.; ALI, N.; HUSSAIN, R. A density functional study of structural, electronic and optical properties of titanium dioxide: Characterization of rutile, anatase and brookite polymorphs. **Mat. Sci. Semicon. Proc.**, v. 31, p. 405–414, 2015.
- 19 MO, S.; CHING, W. Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite. **Phys. Rev. B**, v. 51, n. 19, p. 13023–13032, 1995.
- 20 NA-PHATTALUNG, S.; SMITH, M. F.; KIM, K.; MAO-HUA, D.; SU-HUAI, W.; ZHANG, S.; LIMPIJUMNONG, S. First-principles study of native defects in anatase TiO_2 . **Phys. Rev. B**, v. 118, n. 12, p. 1–6, 2006.
- 21 ANGELIS, F. D.; VALENTIN, C. D.; FANTACCI, S.; VITTADINI, A.; SELLONI, A. Theoretical studies on anatase and less common TiO_2 phases: bulk, surfaces, and nanomaterials. **Chem. Rev.**, v. 114, n. 19, p. 9708–9753, 2014.
- 22 ZHANG, W.; HAN, Y.; SUN, S. Y. H. Stability analysis and structural rules of titanium dioxide clusters $(\text{TiO}_2)_n$ with $n = 1-9$. **Mater. Chem. and Phys.**, v. 130, p. 196–203, 2011.
- 23 POTTIER, A.; CHANÉAC, C.; TRONC, E.; MAZEROLLES, L.; JEAN-PIERRE, J. Synthesis of brookite TiO_2 nanoparticles by thermolysis of TiCl_4 in strongly acidic aqueous media. **J. Mater. Chem.**, v. 11, n. 4, p. 1116–1121, 2001.
- 24 ZHU, H.; ZHOU, P.; LI, X.; LIU, J. Electronic structures and optical properties of rutile TiO_2 with different point defects from dft+ u calculations. **Phys. Lett. A**, v. 378, n. 36, p. 2719–2724, 2014.
- 25 RODRIGUEZ-TORRES, C. E.; CABRERA, A.; ERRICO, L. A.; ADAN, C.; REQUEJO, F. G.; WEISSMANN, M.; STEWART, S. J. Local structure and magnetic behaviour of Fe-doped TiO_2 anatase nanoparticles: experiments and calculations. **J. Phys.: Condens. Matter**, v. 20, p. 1–9, 2008.
- 26 CHEN, H. Z.; ZHANG, Y. Y.; GONG, X.; XIANG, H. Predicting new TiO_2 phases with low band gaps by a multiobjective global optimization approach. **J. Phys. Chem. C**, v. 118, n. 5, p. 2333–2337, 2014.

- 27 BERNARDES, A. B.; BULHOSA, M. C. S.; GONÇALVES, F. F.; D'OCA, M. G. M.; WOLKE, S. I. Materiais $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ para a degradação fotocatalítica de diuron. **Quim. Nova**, v. 34, n. 8, p. 1343–1348, 2011.
- 28 NAKATSU, O.; MATSUO, J.; OMOTO, K.; SEKI, T.; TAKAOKA, G.; YAMADA, I. Titanium-dioxide film formation using gas cluster ion beam assisted deposition technique. **Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.**, v. 206, p. 866–869, 2003.
- 29 CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Quim. Nova**, v. 32, p. 33–177, 2004.
- 30 ZHANG, H.; BANFIELD, J. F. Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights from TiO_2 . **J. Phys. Chem. B**, v. 104, p. 3481–3487, 2000.
- 31 INERBAEV, T. M.; SEAL, S.; MASUNOV, A. E. Density functional study of oxygen vacancy formation and spin density distribution in octahedral ceria nanoparticles. **J. Mol. Model.**, v. 16, n. 10, p. 1617–1623, 2010.
- 32 LU, X.; ZHENG, D.; ZHANG, P.; LIANG, C.; LIU, P.; TONG, Y. Facile synthesis of free-standing CeO_2 nanorods for photoelectrochemical applications. **Chem. Commun.**, v. 46, n. 41, p. 7721–7723, 2010.
- 33 SAYLE, T. X. T.; MOLINARI, M.; DAS, S.; BHATTA, U. M.; MÖBUS, G.; PARKER, S. C.; SEAL, S.; SAYLE, D. C. Environment-mediated structure, surface redox activity and reactivity of ceria nanoparticles. **Nanoscale**, v. 5, n. 13, p. 6063–6073, 2013.
- 34 ANSARI, A. A.; KHAN, M. M.; ANSARI, M. O.; KALATHIL, S.; LEE, J.; CHO, M. H. Bandgap engineering of CeO_2 nanostructure using an electrochemically active biofilm for visible light applications. **RSC Adv.**, v. 4, p. 16782–16791, 2014.
- 35 ZHU, W.; ZHANG, J.; GONG, X. Q.; LU, G. A density functional theory study of small ceria nanoparticles at CeO_2 surfaces. **Catal. Today**, v. 165, p. 19–24, 2011.
- 36 REDDY, B. M.; KHAN, A. Nanosized $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, and $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ mixed oxides: influence of supporting oxide on thermal stability and oxygen storage properties of ceria. **Catal. Surv. from Asia**, v. 9, n. 3, p. 155–171, 2005.
- 37 LOSCHEN, C.; MIGANI, A.; BROMLEY, S. T.; ILLAS, F.; NEYMAN, K. M. Density functional studies of model cerium oxide nanoparticles. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 10, n. 37, p. 5730–5738, 2008.
- 38 MIGANI, A.; VAYSSILOV, G. N.; BROMLEY, S. T.; ILLAS, F.; NEYMAN, K. M. Greatly facilitated oxygen vacancy formation in ceria nanocrystallites. **Chem. Commun.**, v. 46, n. 32, p. 5936–5938, 2010.
- 39 CORDATOS, H.; FORD, D.; GORTE, R. J. Simulated annealing study of the structure and reducibility in ceria clusters. **J. Phys. Chem.**, v. 100, p. 18128–18132, 1996.
- 40 MIGANI, A.; VAYSSILOV, G. N.; BROMLEY, S. T.; ILLAS, F.; NEYMAN, K. M. Greatly facilitated oxygen vacancy formation in ceria nanocrystallites. **Chem. Commun.**, v. 46, n. 32, p. 5936–5938, 2010.

- 41 YANG, Z.; WOO, T. K.; BAUDIN, M.; HERMANSSON, K. Atomic and electronic structure of unreduced and reduced CeO_2 surfaces: A first-principles study. **J. Chem. Phys.**, v. 120, n. 16, p. 7741–7749, 2004.
- 42 HAN, W.; WU, L.; ZHU, Y. Formation and oxidation state of $(\text{CeO}_2)_{2-x}$ nanotubes. **J. Amer. Chem. Soc.**, v. 127, n. 37, p. 12814–12815, 2005.
- 43 MIGANI, A.; VAYSSILOV, G. N.; BROMLEY, S. T.; ILLAS, F.; NEYMAN, K. M. Dramatic reduction of the oxygen vacancy formation energy in ceria particles: a possible key to their remarkable reactivity at the nanoscale. **J. Mater. Chem.**, v. 20, n. 46, p. 10535–10546, 2010.
- 44 JENA, P.; CASTLEMAN JR., A. W. **Nanoclusters, a bridge across disciplines**. Amsterdam: Elsevier, 2010. 576 p.
- 45 HULTEEN, J. C.; TREICHEL, D. A.; SMITH, M. T.; DUVAL, M. L.; JENSEN, T. R.; Van Duyne, R. P. Nanosphere lithography: size-tunable silver nanoparticle and surface cluster arrays. **J. Phys. Chem. B**, v. 103, n. 19, p. 3854–3863, 1999.
- 46 GANGULY, S. N.; CHAUDHURY, P. Structural, spectroscopic aspects, and electronic properties of $(\text{TiO}_2)_n$ clusters: A study based on the use of natural algorithms in association with quantum chemical methods. **J. Comput. Chem.**, v. 35, n. 1, p. 51–61, 2014.
- 47 KOHN, W.; HOHENBERG, P. Inhomogeneous electron gas. **Phys. Rev.**, v. 136, n. 3B, p. 864–871, 1964.
- 48 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Phys. Rev.**, v. 140, n. 4A, p. 1133–1138, 1965.
- 49 RONDINA, G. G.; SILVA, J. L. F. D. Revised basin-hopping monte carlo algorithm for structure optimization of clusters and nanoparticles. **J. Chem. Inf. Model**, v. 53, p. 2282–2298, 2013.
- 50 RONDINA, G. G. **Novas ideias para o método de basin-hopping monte carlo aplicado à otimização global de clusters e nanopartículas**. 2013. 163 p. Dissertação (Mestrado) — Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.
- 51 CHEN, M.; DIXON, D. A. The growth – hybrid genetic algorithm for predicting the structure of small $(\text{TiO}_2)_n$, $n=2-13$, nanoclusters. **J. Chem. Theory Comput.**, v. 9, p. 3189–3200, 2013.
- 52 BESSE, L. Z. **Estudo da adsorção de hidroxila, água e etanol sobre clusters de metais de transição com 13 átomos**. 2015. 86 p. Dissertação (Mestrado) — Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.
- 53 KOHN, W.; BECKE, A. D.; PARR, R. G. Density functional theory of electronic structure. **J. Phys. Chem.**, v. 100, n. 31, p. 12974–12980, 1996.
- 54 CAPELLE, K. A bird's-eye view of density-functional theory. **Braz. J. Phys.**, v. 36, n. 4A, p. 1318–1343, 2006.
- 55 OVCHINNIKOV, A. A.; LABANOWSKI, J. K. Simple spin correction of unrestricted density-functional calculation. **Phys. Rev. A**, v. 53, n. 6, p. 3946, 1996.

- 56 BECKE, A. D. Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics. **J. Chem. Phys.**, v. 140, n. 18, p. 18A301, 2014.
- 57 BIENIEK, B.; LEVCHENKO, S. **Hands-on summer school: electronic structure theory for materials and (Bio) molecules**. IPAM, UCLA, Los Angeles, p. 43, 2014.
- 58 BLUM, V. **Hands-On tutorial on ab initio molecular simulations**. Fritz-Haber-Institut, Berlin, p. 37, 2011.
- 59 WILSON, S.; DIERCKSEN, G. H. F. **Methods in computational molecular physics**. Amsterdam: Springer, 2013. 367 p.
- 60 HARRISON, W. A. **Electronic structure and the properties of solids: the physics of the chemical bond**. New York: Dover, 2012. 586 p.
- 61 PIOTROWSKI, M. J. **Propriedades estruturais e eletrônicas de partículas de 13 e 55 átomos de metais de transição**. 2012. 227 p. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2012.
- 62 BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. **Ann Phys-Berlin**, v. 389, n. 20, p. 457–484, 1927.
- 63 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.
- 64 EKELAND, I. On the variational principle. **J. Math. Anal. Appl.**, Elsevier, v. 47, n. 2, p. 324–353, 1974.
- 65 CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. **Phys. Rev. Lett.**, v. 45, n. 7, p. 566, 1980.
- 66 PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Phys. Rev. Lett.**, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996.
- 67 PERDEW, J. P.; BURKE, K. J.; WANG, Y. Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system. **Phys. Rev. B**, v. 54, n. 23, p. 16533, 1996.
- 68 PERDEW, J. P.; CHEVARY, J.; VOSKO, S.; JACKSON, K. A.; PEDERSON, M. R.; SINGH, D.; FIOHAIS, C. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. **Phys. Rev. B**, v. 46, n. 11, p. 6671, 1992.
- 69 BLUM, V.; GEHRKE, R.; HANKE, F.; HAVU, P.; REN, V. H. X.; REUTER, K.; SCHEFFLER, M. Ab initio molecular simulations with numeric atom-centered orbitals. **Comput. Phys. Commun.**, v. 180, p. 2175–2196, 2009.
- 70 DELLEY, B. Analytic energy derivatives in the numerical local-density-functional approach. **J. Chem. Phys.**, v. 94, n. 11, p. 7245–7250, 1991.
- 71 DELLEY, B. High order integration schemes on the unit sphere. **J. Comput. Chem.**, v. 17, n. 9, p. 1152–1155, 1996.
- 72 DELLEY, B. From molecules to solids with the dmol3 approach. **J. Chem. Phys.**, v. 113, n. 18, p. 7756–7764, 2000.

- 73 MORGON, N. H.; CUSTÓDIO, R. Funções de base: o ajuste variacional. **Chem. Keys**, 2001.
- 74 BAKER, J.; ANDZELM, J.; SCHEINER, A.; DELLEY, B. The effect of grid quality and weight derivatives in density functional calculations. **J. Chem. Phys.**, v. 101, n. 10, p. 8894–8902, 1994.
- 75 HEILES, S.; JOHNSTON, R. L. Global optimization of clusters using electronic structure methods. **Int. J. Quant. Chem.**, v. 113, n. 18, p. 2091–2109, 2013.
- 76 CEZAR, H. M. **Implementação do método parallel tempering monte carlo para o estudo de propriedades termodinâmicas de nanoclusters**. 2015. 97 p. Dissertação (Mestrado) — Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.
- 77 CAI, W.; FENG, Y.; SHAO, X.; PAN, Z. Optimization of lennard-jones atomic clusters. **J. Mol. Struct.**, v. 579, n. 1, p. 229–234, 2002.
- 78 GEHRKE, R.; REUTER, K. Assessing the efficiency of first-principles basin-hopping sampling. **Phys. Rev. B**, v. 79, n. 8, p. 085412, 2009.
- 79 SILVA, J. L. F. D. 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. 3502, 2011.
- 80 MOLAYEM, M.; GRIGORYAN, V. G.; SPRINGBORG, M. Theoretical determination of the most stable structures of Ni_mAg_n bimetallic nanoalloys. **J. Phys. Chem. C**, v. 115, n. 15, p. 7179–7192, 2011.
- 81 PITTAWAY, F.; PAZ-BORBÓN, L. O.; JOHNSTON, R. L.; ARSLAN, H.; FERRANDO, R.; MOTTET, C.; BARCARO, G.; FORTUNELLI, A. Theoretical studies of palladium-gold nanoclusters: Pd–Au clusters with up to 50 atoms. **J. Phys. Chem. C**, v. 113, n. 21, p. 9141–9152, 2009.
- 82 MCNAUGHT, A. D.; WILKINSON, A. **Compendium of chemical terminology: IUPAC recommendations**. [S.l.]: Wiley, 1997. 1622 p.
- 83 PARKER, J.; SIEGEL, R. Calibration of the raman spectrum to the oxygen stoichiometry of nanophase TiO_2 . **Appl. Phys. Lett.**, v. 57, n. 9, p. 943–945, 1990.
- 84 KOSTIĆ, R.; ASKRABIĆ, S.; DOHCEVIĆ-MITROVIĆ, Z.; POPOVIĆ, Z. V. Low-frequency raman scattering from CeO_2 nanoparticles. **Appl. Phys. A**, v. 90, n. 4, p. 679–683, 2008.

APÊNDICE A

Testes de convergência.

Antes de iniciar definitivamente nossos cálculos, tivemos que pensar em uma estratégia, com a finalidade de determinarmos quais as funções bases iríamos usar nesse trabalho, uma vez que, bases do tipo *light* possuem corte em 5,0 Å e as bases *tight* em 6,0 Å (mencionado anteriormente no capítulo 2 de metodologia desse trabalho).

Para as bases do tipo *tight*, devido ao número maior de funções que as compõem, acaba por ocorrer um maior esforço computacional conforme se cresce o *tier* de cada função base (58). Quando usamos um número maior de funções mais completas, ou seja, funções mais completas, nossos cálculos se tornam mais precisos, porém muito mais demorados. Isso se mostrou inicialmente um problema, pois precisávamos de cálculos mais rápidos, uma vez que o projeto de mestrado tinha um tempo limitado. Além disso, um outro grande desafio desse trabalho foi a geração de um grande número de estruturas para cada uma das 15 configurações, para que conseguíssemos aplicar esses cálculo de estrutura eletrônica.

Dessa forma, se cada uma das estruturas levasse um tempo excessivo para convergir, mesmo que os dados fossem precisos, não teríamos otimizado o trabalho e provavelmente também não o terminado a tempo, uma vez que, conforme se aumenta o número de átomos na estrutura dos clusters, também ocorre o aumento do tempo de cálculo. As funções do tipo *light* são mais simples, o que garante um tempo de cálculo e esforço computacional bastante mais satisfatório em relação as bases do tipo *tight*, porém sacrificando um pouco a precisão dos dados gerados. Portanto, de início já sabíamos que as bases do tipo *tight* levariam mais tempo para convergir. Assim, resolvemos utilizar as funções que tínhamos conhecimento que eram mais leves e dessa forma mais rápidas para que ocorresse a convergência dos cálculos de estrutura eletrônica mais facilmente. Para isso nos usamos das bases do tipo *light* como padrão para nossos cálculos.

Mesmo com o conhecimento de que uma função do tipo *light* necessita de menos esforço computacional comparada com a base do tipo *tight*, ainda tínhamos que determinar qual o grau de complexidade da base que iríamos implementar em nossos cálculos, ou seja, tínhamos tomado a decisão de usar bases com um corte em 5,00 Å. Porém, ainda faltava determinar se seria uma base que continha um número maior ou menor de funções, dentro de uma com-

paração num grupo de bases do tipo *light*. Dentro do grupo de bases *light* determinamos que iríamos usar as seguintes funções base: *light tier1*, *light tier2*, *light tier3* e *light tier4*. A base mais simples, considerando o número de funções que a compõem, é a *light tier1*, enquanto que a mais complexa dentro desse grupo é a *light tier4*.

Usando o mesmo raciocínio que tivemos para as funções base do tipo *tight*, já sabíamos previamente que dentre essas bases que determinamos para serem pesquisadas, em teoria, as que retornariam resultados mais precisos, mas consumiriam mais tempo de cálculo, eram a *light tier3* e a *light tier4*. Isso obviamente se dá devido à maior complexidade na construção das mesmas, já que tinham um número maior de funções em seu interior. Logo, como consequência disso, as bases *light tier1* e *light tier2*, por conterem um número inferior de funções, seriam as que resultariam em resultados menos acurados. Essa ideia na realidade nos levou a esperar, previamente, um determinado comportamento das bases, porém não queria dizer que os resultados seriam melhores para as bases mais completas dentro desse grupo, havendo então, a necessidade de colocar em prática um sistema que nos levasse a uma comparação real dessas funções bases.

Além de tudo isso, também necessitávamos de um composto para ser nosso alvo de estudo. Esse composto, a princípio, devia ter suas características estruturais já bastante conhecidas e publicados na literatura, o que nos garantia assim usarmos uma grande quantidade de dados para servir de critério de comparação. Por esse motivo, decidimos usar para os cálculos iniciais o TiO_2 , sendo mais especificamente um determinado cluster desse composto, o qual possuía a seguinte configuração: $(\text{TiO}_2)_2$. Escolhemos especificamente esse cluster, pois ele tem uma estrutura com geometria simples, porém não tão simplória quanto a de uma molécula de TiO_2 , ou seja, usamos a menor configuração possível e que tivesse uma geometria já otimizada.

Como uma base com um corte menor garante cálculos com menos esforço computacional, uma estrutura com menos quantidade de átomos também leva a menos esforço e, dessa forma, a um menor tempo de cálculo, sendo que essa estratégia nos levaria a cálculos mais velozes e com dados relevantes na esfera de estudos dos clusters. Montamos dessa forma quatro sistemas de $(\text{TiO}_2)_2$, sendo que a única coisa que os diferenciavam eram as funções base que desejávamos testar, nesse caso: (*light tier1*, *light tier2*, *light tier3* e *light tier4*). Além disso, outro fato que tinha que ser levado em consideração foi a quantidade de estruturas que cada um dos sistemas iriam conter, para dessa forma obtermos resultados o mais relevantes possíveis e, assim, também conseguirmos fazer uma comparação direta entre as bases e determinar a mais eficiente.

Para aplicarmos cálculos de estrutura eletrônica, devemos previamente determinar um bom número de estruturas para que tenhamos uma amostra bastante consistente. Para isso o número de estruturas geradas devia garantir uma amostra que não fosse nem muito pequeno e nem muito grande, ou seja, ter um número satisfatório de estruturas para aplicarmos uma análise sem haver a dúvida se o sistema era reduzido ou então amplo demais. Se fugissemos desse critério, teríamos um problema que afetaria no tempo de cálculo e na quantidade de dados gerados e, dessa, forma podendo, não propiciar resultados relevantes para o estudo das

funções base.

Para a configuração $(\text{TiO}_2)_2$, geramos randômicamente um total de 33 estruturas diferentes com o código GOTnano. Consideramos uma quantidade de estruturas satisfatória, pois equivale a aproximadamente 1/3 de 100 estruturas, garantindo dessa forma um sistema com uma boa amostra para desenvolvermos a comparação de dados iniciais. Outra característica para esse tamanho de amostragem foi pelo fato de que não ocupariam muito tempo de cálculo. Isso quer dizer que precisamos balancear um número bom de estruturas para todos os quatro sistemas, com finalidade de manter padronizado um critério de comparação e, dessa forma, observar se ocorreriam diferenças, como no caso de um sistema possuir uma velocidade de convergência muito maior, devido o uso de um determinada função base, quando comparado com sistemas que levam a mais trabalho computacional por causa de uma função base específica.

A forma com que calculamos os valores de energia, expressa na Figura 22, segue os mesmos critérios demonstrados no capítulo de resultados, onde calculamos o valor de energia total relativa (ΔE_{tot}), sendo que a variação é expressa em meV e é apresentada em função do cluster de mais baixa energia, calculado dentre as 33 estruturas usadas nos quatro sistemas diferentes.

Figura 22 – Energia relativa (meV) x Diferentes estruturas calculadas.

Fonte: Autoria própria.

Após determinarmos quais as funções bases seriam analisadas, qual o composto alvo seria utilizado nos cálculos iniciais e quantas estruturas do mesmo seriam usadas para compor os quatro diferentes sistemas, levamos todos as estruturas à aplicação de cálculos de estrutura eletrônica com o auxílio do código FHI-aims. Os cálculos para cada uma dessas configurações, se mostraram bastante rápidos, demorando poucas horas cada um para convergirem todas

as estruturas. Após rodados todos esses cálculos, fizemos uma comparação entre as energias relativas dos clusters em função de n (número de unidades de TiO_2 dentro da estrutura do cluster), usando as quatro funções bases diferentes. Observamos então que a função base *light tier2* tinha um comportamento muito interessante e que poderia ser usado para os sistemas com configurações com $n > 2$.

Os principais fatos observados foram que os cálculos feitos com essa base convergiram tão rápido quanto para os cálculos das bases *light tier1* (a mais simples de todas) e ao mesmo tempo garantiu resultados com mesma acurácia que a base *light tier3* obteve (as curvas das duas bases ficaram sobrepostas), mostrando assim que a mesma combina a eficiência de uma base mais completa e a velocidade de cálculo de uma base mais simples. Dessa forma, determinamos que essa seria a base usada para todos os sistemas que aplicaríamos cálculos de estrutura eletrônica nesse projeto. Esses resultados de comparação estão disponibilizados na Figura 22.

APÊNDICE B

Especificações técnicas.

Um dos principais arquivos para rodarmos cálculos de estrutura eletrônica com o FHI-aims, é o *control.in* (58). Nesse arquivo de entrada são disponibilizados as *tags* (rótulos), que indicam os parâmetros que usamos para definir desde o tipo de funcional de troca e correlação, até parâmetros do campo autoconsistente, que serão usados no cálculo.

Arquivo de entrada *control.in*

A primeira parte do *control.in* é construída para o modelo físico, onde definimos qual será o funcional de troca e correlação, se o sistema terá carga, a polarização dos *spins*, o momento inicial da polarização dos *spins* e o nível de tratamento relativístico do sistema.

Tag: *xc*

Especifica qual o tipo de funcional de troca e correlação que usaremos no cálculo. O valor padrão para essa *tag* é *pw-lda*, ou seja, é um funcional de aproximação local da densidade do sistema pela densidade do gás homogêneo, proposto por Perdew e Wang em 1992. Em nossos cálculos não utilizamos o funcional padrão, substituindo o mesmo pelo GGA-PBE, que é uma aproximação do gradiente generalizado, proposta por Perdew, Burke e Ernzerhof em 1996, e que leva em consideração o gradiente generalizado da densidade.

Tag: *charge*

Especifica qual será a carga sobre o sistema em estudo. Consideramos nossos clusters como partículas neutras, sendo assim, não colocamos alguma carga sobre as nossas estruturas.

Tag: *spin*

Especifica se o sistema em estudo é ou não-polarizado. Em nossos cálculos utilizamos spin-polarizado, ou seja, consideramos tanto em up quanto *spin down*. Para isso na *tag spin* devemos declarar *collinear*, para que seja feito um cálculo spin-polarizado. Se não desejamos aplicar um cálculo desse tipo, então declaramos *none* nessa *tag*.

Tag: relativistic

Especifica o nível de tratamento relativístico no cálculo. Em nossos clusters usamos tratamento relativístico, pois para elementos com número atômico próximos de 30, os efeitos relativísticos perto do núcleo não podem ser negligenciados. Usamos como aproximação básica a opção *atomic_zora* (ZORA — *Zeroth-Order Regular Approximation* — Aproximação Regular de Ordem Zero), que é o mais recomendado para cálculos que envolvem forças e mudanças de geometria, e como tratamento escalar usamos a opção *scalar*, que é a única suportada atualmente. Também é possível utilizar um valor real positivo para diminuir o esforço de integração, porém em nossos cálculos não foi necessário.

Tag: default_initial_moment

Especifica o momento em que se inicia a polarização dos spins nos átomos que compõem uma densidade eletrônica inicial. Usamos a opção *hund* (que é mais específica para átomos isolados), a fim de dar somente a inicialização do efeito.

Assim o modelo físico é disponibilizado da seguinte forma no *control.in*:

```
# control.in
# Physical model
#
xc                                pbe
charge                            0.0
spin                              collinear
relativistic                      atomic_zora scalar
default_initial_moment            hund
```

A segunda parte do arquivo *control.in* é baseada nos parâmetros de campo autoconsistente. Definimos nessa parte como trabalharemos com o nível de Fermi, a mistura de cargas, o número de iterações, o número máximo de ciclos antes de um cálculo ser abandonado e o relaxamento da estrutura usada. Além disso, também determinamos quais os critérios de convergência, a serem usados no campo autoconsistente, baseados na energia total, na densidade de carga e nas derivadas da energia (forças).

Tag: occupation_type

Determina o esquema de ampliação usado para encontrar o nível de Fermi e a ocupação dos autoestados de Kohn-Shan. Temos que especificar o tipo de função de ampliação desejada, sendo que a função padrão para isso é a gaussiana. A largura da função de ampliação também deve ser informada e o valor padrão é de 0,01 eV.

Tag: mixer

Especifica o algoritmo de mistura de densidade de elétrons, usado para alcançar a conver-

gência mais rápida e estável para a solução de auto-consistente. Pode ser definido como linear ou como *pulay*, que é o valor padrão, pois é um algoritmo de mistura robusto e rápido.

Tag: n_max_pulay

Especifica o número de iterações passadas que o misturador pulay usou para misturar a densidade eletrônica. O valor declarado padrão para o número de iterações passadas para o misturador pulay é de 8, porém se esse valor for aumentado, pode conduzir a uma estabilização. Estretanto, se esse valor for muito alto (acima de 20), pode causar uma desestabilização da matriz pulay e prejudicar o cálculo.

Tag: charge_mix_param

Esse é um parâmetro que serve para garantir uma mistura simples e linear da densidade de elétrons de um campo autoconsistente anterior e o presente valor de iterações. O valor declarado sempre tem que ser um número real entre 0 e 1, sendo que o padrão irá depender do algoritmo de mistura usado. Como em nossos cálculos usamos o misturador de carga pulay, mantivemos um valor para essa *tag*, que consideramos pequeno, uma vez que considerava somente 10% do valor da densidade passada.

Tag: sc_accuracy_etot

Esse é um critério de convergência para o ciclo autoconsistente, baseado na energia total. Deve-se declarar um número real positivo e pequeno, em que sua unidade é dada em eV. O valor padrão é de 1×10^{-6} eV, que é levado em consideração na diferença entre o valor encontrado na presente e na iteração anterior.

Tag: sc_accuracy_rho

Esse também é um critério de convergência do campo autoconsistente, sendo baseado na densidade de carga. É declarado usando um pequeno número positivo com unidade em e , sendo o valor padrão igual a $1 \times 10^{-5}e$. Esse número é levado em consideração na diferença entre o valor do quadrado da raiz do volume integrado encontrado na presente iteração e na iteração anterior. Por definição o FHI-aims checa separadamente a convergência da densidade de carga e a densidade de spin.

Tag: sc_accuracy_forces

Esse também é um critério de convergência do campo autoconsistente, sendo baseado na energia. É declarado usando um pequeno número positivo com unidade em eV/Å, sendo o valor padrão igual a 1×10^{-4} eV/Å. Esse número é levado em consideração na diferença entre o valor encontrado na presente iteração e na iteração anterior.

Tag: sc_iter_limit

Designa o número máximo de ciclos que o campo autoconsistente deve considerar antes de

abandonar um cálculo. O padrão para essa *tag* é de 1000 ciclos.

Tag: **relax_geometry**

Especifica se uma otimização estrutural é necessária na relaxação da geometria. Ao declarar essa *tag* deve-se especificar o tipo de otimização que se usará no cálculo, sendo que o padrão é *none*. Em nossos cálculos usamos o tipo *trm*, que serve para termos uma convergência mais confiável e rápida dos cálculos, uma vez que usa uma versão melhorada do algoritmo de otimização Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS). Além disso também deve-se declarar a tolerância, ou seja, a componente máxima de força residual por átomo. o valor padrão para a tolerância é de 1×10^{-2} eV/Å.

Assim o modelo autoconsistente é disponibilizado da seguinte forma no *control.in*

```
# SCF convergence
occupation_type      gaussian    0.01
mixer                 pulay
n_max_pulay          12
charge_mix_param      0.01
sc_accuracy_etot      1.00E-6
sc_accuracy_rho       1.00E-3
sc_accuracy_forces    1.00E-3
sc_iter_limit         200
relax_geometry        trm        1.00E-2
```

A terceira parte do arquivo *control.in* é baseada nas funções base que serão utilizadas no cálculo. No FHI-aims usamos funções base do tipo orbitais numéricos centrados no átomo (NAO — *numerical atomic-centered orbitals*), caracterizadas como *light* ou *tight*. Essa diferença se dá no corte da função, onde *light* ocorre em torno de 5,0 Å e *tight* em torno de 6,0 Å. Isso faz com que as funções do tipo *tight* sejam mais longas e garantam uma melhor descrição do sistema. Porém isso implica em mais gasto computacional.

No código FHI-aims existe implementado para cada elemento da tabela periódica um NAO contendo especificações únicas da espécie, como por exemplo a massa do mesmo, o número atômico e quais os orbitais que estarão disponíveis para o cálculo. Essas especificações existem prontas previamente em arquivos individuais tanto para *light* quanto para *tight*, sendo necessário somente escolher com qual tipo de NAO queremos trabalhar.

Isso faz com que possamos montar os compostos que queremos estudar via cálculo de estrutura eletrônica, somente declarando no arquivo *control.in* as especificações dos elementos que compõem o composto desejado. O exemplo a seguir é a definição da espécie Ti para NAO do tipo *light*. É importante lembrar que eles valores já são definidos previamente, sendo que não podemos alterá-los, mas sim, somente declara-los dentro do arquivo *control.in*.

species	Ti
#	global species definitions
nucleus	22
mass	47.867

Além das definições específicas do átomo, ainda temos outros importantes valores tabelados, que por padrão são descritos da seguinte forma para uma base do tipo *light*, respectivamente:

l_hartree	4		
cut_pot	3.5	1.5	1.0
basis_dep_cutoff	1e-4		

Tag: l_hartree

Esse é o potencial de Hartree e é definido por uma decomposição multipolar da densidade eletrônica, sendo o parâmetro crítico a ordem usada na expansão.

Tag: cut_pot

O potencial de confinamento serve para indicar que cada função radial é composta por um potencial de confinamento que se inicia em 3,5 Å de distância do núcleo, e que vai empurrando suavemente a função radial para o zero ao longo de uma largura de 1,5 Å. Com isso a extensão total de cada função radial do tipo *light* é de 5,0 Å.

Tag: basis_dep_cutoff

Esse é o ajuste do pontecial de confinamento e é um critério definido acima de zero, fazendo com que todas as funções radiais sejam verificadas individualmente e cortadas em um ponto onde as mesmas já se aproximam muito de zero.

Ainda dentro da parte de definição da espécie atômica que serão implementadas nos cálculos, existe a grade de integração, sendo composta por:

radial_base	48	5.0
radial_multiplier	1	

Tag: radial_base

Esse parâmetro indica o número de esferas radiais e a que distância se encontrará a camada mais externa.

Tag: radial_multiplier

Permite aumentar a densidade da grade radial adicionando novas esferas radiais.

A distribuição dos pontos de grade reais sobre essas esferas é feito usando as chamadas

grades Lebedev, que são projetadas para integrar todos os momentos angulares até uma certa ordem l exatamente. Eles vêm com um número fixo de pontos de grade (50, 110, 194, etc). Como regra geral, menos pontos de grade serão necessários nas esferas de grade interna, porém para as esferas mais externas esse número é aumentado, como pode ser visto a seguir:

angular_grids		specified	
	division	0.5171	50
	division	0.9824	110
	division	1.2917	194
	division	1.4940	302
#	division	1.6934	434
#	division	1.8425	590
#	division	2.1901	770
#	division	2.2896	974
#	division	2.8244	1202
#	outer_grid	974	
	outer_grid	302	

Dessa forma a parte de especificação das características básicas do elemento químico (Ti nesse exemplo) fica da seguinte forma:

species	Ti			
#	global species definitions			
nucleus		22		
mass		47.867		
#				
l_hartree		4		
#				
cut_pot		3.5	1.5	1.0
basis_dep_cutoff		1e-4		
#				
radial_base		48	5.0	
radial_multiplier		1		
angular_grids		specified		
	division	0.5171	50	
	division	0.9824	110	
	division	1.2917	194	
	division	1.4940	302	
#	division	1.6934	434	
#	division	1.8425	590	
#	division	2.1901	770	
#	division	2.2896	974	
#	division	2.8244	1202	
#	outer_grid	974		
	outer_grid	302		

Além disso também deve-se designar quais os melhoramentos que serão feitos na base mínima, ou seja, a quantidade de novos orbitais que serão levados em consideração na composição

da função base. Esses melhoramentos são feitos de forma hierarquisada, iniciando da base mínima e sequencialmente, adicionando novos orbitais no sistema, com finalidade de garantir uma melhor descrição do mesmo.

Dentro do arquivo que descreve a NAO de um elemento químico, já existem prontas a base mínima, que descreve somente as funções radiais do átomo livre do elemento em estudo (Ti nesse caso) e as bases adicionais, que podem ser inseridas para melhorar a descrição do átomo, como é visto a seguir:

```
# Definition of "minimal"basis
#
# valence basis states
    valence 4 s 2.
    valence 3 p 6.
    valence 3 d 2.
#      ion occupancy
    ion_occ 4 s 1.
    ion_occ 3 p 6.
    ion_occ 3 d 1.
# "First tier- improvements: -396.25 meV to -19.41 meV
    hydro 4 f 8
    hydro 3 d 2.7
    ionic 4 p auto
    hydro 5 g 11.6
    ionic 4 s auto
# "Second tier- improvements: -16.30 meV to -2.03 meV
    hydro 3 d 4.4
    hydro 6 h 16
    hydro 4 f 9.4
    hydro 4 p 4.5
    hydro 1 s 0.5
# "Third tier- improvements: -6.28 meV to -0.37 meV
#      hydro 4 d 6.4
#      hydro 4 f 10
#      hydro 5 g 12
#      hydro 2 p 1.7
#      hydro 6 h 16.4
#      hydro 4 s 3.8
# Further basis functions: -0.45 meV and smaller improvements
#      hydro 3 d 8.8
#      hydro 5 p 18
#      hydro 4 f 22.4
#      hydro 5 f 7.2      # -0.16 meV
#      hydro 3 d 2.1      # -0.11 meV
#      hydro 5 g 7.4      # -0.09 meV
```

Esse exemplo é para uma função NAO do tipo *light-Tier 2*, ou seja, temos uma função com dois melhoramentos além da base mínima. Podemos melhorar uma função base adicionando

novas funções radiais, e para isso dentro do arquivo "descomentamos" (removemos o símbolo gráfico # da frente do *tier* que desejamos), fazendo com que o código entenda que aquele melhoramento é desejado como ativo na função base. Conforme aumentamos o número de *tiers* na nossa função base em uso, a descrição do átomo será mais completa, porém, assim como existe diferença de esforço computacional em relação ao tamanho da função usada, também teremos aumento de esforço computacional com o aumento de novas funções radiais dentro da função base.

Arquivo de entrada *geometry.in*

Outro arquivo importante usado para podermos rodar cálculos de estrutura eletrônica com o FHI-aims é o *geometry.in* (57, 58). Esse também é um arquivo de entrada, onde devem ser declaradas as posições espaciais de um determinado átomo dentro da estrutura de uma molécula, cluster, *bulk* etc. Para montar esse arquivo devemos então declararmos qual ou quais átomos usaremos para estruturarmos um composto. Obviamente, os átomos que serão declarados nesse arquivo de estrutura, também devem ter sido declarados no *control.in*, ou seja, existe uma dependência entre os dois arquivos de entrada.

A seguir temos um exemplo de *geometry.in* para um cluster de TiO_2 com $n = 8$:

atom	-3.235006	-0.115807	0.000025	Ti
atom	-0.939212	1.346997	-1.806607	Ti
atom	-0.939178	1.346894	1.806701	Ti
atom	-0.754284	-2.707916	-0.000069	Ti
atom	0.939174	-1.346891	-1.806699	Ti
atom	3.235006	0.115802	-0.000025	Ti
atom	0.939208	-1.346993	1.806606	Ti
atom	0.754292	2.707918	0.000069	Ti
atom	0.372382	-1.146502	-0.000035	O
atom	-2.631427	0.957946	-1.525523	O
atom	-4.843820	-0.336442	0.000035	O
atom	-0.372378	1.146513	0.000035	O
atom	-0.065732	2.989134	-1.640365	O
atom	-2.631398	0.957855	1.525624	O
atom	-0.065706	2.989043	1.640532	O
atom	2.295513	1.850587	0.000036	O
atom	0.000022	-0.000072	2.618519	O
atom	2.631424	-0.957942	1.525528	O
atom	4.843822	0.336424	-0.000035	O
atom	2.631395	-0.957851	-1.525629	O
atom	-0.000030	0.000072	-2.618519	O
atom	-2.295507	-1.850586	-0.000035	O
atom	0.065735	-2.989136	1.640366	O
atom	0.065707	-2.989045	-1.640533	O

O *geometry.in* é um arquivo simples, semelhante a uma tabela, onde designamos que vamos trabalhar com átomos, suas posições espaciais em x, y e z e o átomo respectivo que está na

posição descrita. No exemplo temos um cluster de TiO_2 a qual já passou pelo cálculo de estrutura eletrônica, sendo esse um mínimo global putativo, ou seja, sua estrutura já se encontra relaxada.