

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

Mauricio Mocelim

Investigação Teórica da Distribuição de Espécies Químicas
e Formação de Vacâncias de Oxigênio em *Nanoclusters* de
Óxidos Mistos $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$

São Carlos

2023

Mauricio Mocelim

**Investigação Teórica da Distribuição de Espécies Químicas
e Formação de Vacâncias de Oxigênio em *Nanoclusters* de
Óxidos Mistos $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$**

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

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Juarez Lopes Ferreira da
Silva

Exemplar revisado

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

São Carlos

2023

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

Assinatura:

Data: 23/8/2023



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

Mocalim, Mauricio

Investigação teórica da distribuição de espécies químicas e formação de vacâncias de oxigênio em nanoclusters de óxidos mistos $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ / Mauricio Mocalim. — São Carlos, 2023.

105 f.

Dissertação (Mestrado em Físico-Química) — Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2023.

Orientador: Prof. Dr. Juarez Lopes Ferreira Da Silva

1. Físico-química. 2. Nanotecnologia. 3. Física computacional. 4. Química aplicada. 5. Física molecular. I. Título.



RESUMO

MOCELIM, M. **Investigação Teórica da Distribuição de Espécies Químicas e Formação de Vacâncias de Oxigênio em *Nanoclusters* de Óxidos Mistos $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$** . 2023. 105p. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2023.

Nanoclusters de óxidos de cério possuem aplicações em sensores de gases, biomedicina e catálise de reações de conversão de metano. As aplicações são possíveis devido à capacidade de oxirredução dos átomos de cério com formação de vacâncias de oxigênio. A combinação de dois óxidos modifica propriedades físico-químicas: estudos recentes mostraram que a adição de La na estrutura do CeO_2 favorece a formação de vacâncias de oxigênio, as quais são fundamentais para melhorar as atividades catalíticas. Apesar dos avanços, o nosso entendimento ainda não é satisfatório, em particular, em regime nano, onde os efeitos de tamanho são cruciais. Investigamos a distribuição de espécies químicas em função da temperatura e a formação das vacâncias em *nanoclusters* $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$, CeO_2 e La_2O_3 , com 72 e 40 cátions. As configurações foram obtidas via dinâmica molecular (MD) e otimizadas por cálculos baseados na teoria do funcional da densidade (DFT), com o funcional de troca-correlação proposto por Perdew, Burke e Ernzerhof e, correções de Hubbard (PBE+ U). Os dados indicam que a temperatura tem influência na morfologia e na distribuição de espécies químicas nas configurações da MD. Nossos cálculos de raio dos *nanoclusters* e, do número de coordenação efetiva (ECN) corroboram essa hipótese porque os raios aumentam e o ECN diminui com a temperatura. O $\text{Ce}_{36}\text{La}_{36}\text{O}_{126}$ é exceção e os raios diminuem em regiões próximas a transição de fase (T_c). Isso acontece porque esse *nanocluster* possui morfologias cúbicas abaixo da temperatura de transição de fase (sólido) e morfologias globulares acima da transição de fase (líquido). Para todos os *nanoclusters*, a otimização diminui a influência da temperatura nas propriedades e remove buracos nas configurações. Os resultados dos histogramas do ECN mostram distribuição difusa para as configurações da MD e, após a otimização observamos uma distribuição Gaussiana. Os sistemas $\text{Ce}_{20}\text{La}_{20}\text{O}_{70}$, $\text{Ce}_{36}\text{La}_{36}\text{O}_{126}$, $\text{Ce}_{72}\text{O}_{144}$ apresentaram um ordenamento do tipo cúbico de face centrada na região do caroço dos *nanoclusters*. A energia de formação de vacâncias depende da estabilidade energética e não da posição em que o O é removido. Observamos energias positivas para a formação de vacâncias com: $\text{Ce}_{40}\text{O}_{79} < \text{Ce}_{20}\text{La}_{20}\text{O}_{70} < \text{La}_{40}\text{O}_{60}$. Esse resultado é inesperado e traz novos conhecimentos para a área, indicando que a obtenção de estruturas com efeitos de temperatura afeta a energia de formação de vacâncias. Em relação a estrutura eletrônica, o $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ apresentou maior densidade de estados próximo ao nível de Fermi, quando comparado com os óxidos puros. Esses resultados devem ser levados em consideração para aplicações práticas desses materiais.

Palavras-chave: *Nanocluster*. $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$. Teoria do Funcional da Densidade. Dinâmica Molecular.

ABSTRACT

MOCELIM, M. **Theoretical Investigation of Chemical Species Distribution and Oxygen Vacancies Formation in Mixed-oxide $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ Nanoclusters.** 2023. 105p. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2023.

Nanoclusters of cerium oxides have applications in gas sensors, biomedicine, and catalysis of methane conversion reactions. The diverse applications are possible due to the redox capacity of cerium atoms with the formation of oxygen vacancies. The combination of two oxides modifies physical and chemical properties. Recent studies have shown that the addition of La to the structure of CeO_2 favors the formation of oxygen vacancies, which are essential to enhance the catalytic activities. Despite the advances made, our understanding is not yet satisfactory, particularly on the nano scale, where size effects are crucial. The objectives of this work are to investigate the distribution of chemical species as a function of temperature and the formation of vacancies in nanoclusters $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$, CeO_2 , and La_2O_3 , with 72 and 40 cations. The configurations were obtained via molecular dynamics (MD) and optimized through calculations based on density functional theory (DFT), using the exchange-correlation functional proposed by Perdew, Burke, and Ernzerhof, along with Hubbard corrections (PBE+ U). Our data indicate that temperature influences the morphology and distribution of chemical species in the MD configurations. Our calculations of the radii of the nanoclusters and the effective coordination number (ECN) support this hypothesis, as the radii increase and the ECN decreases with temperature. The $\text{Ce}_{36}\text{La}_{36}\text{O}_{126}$ is an exception, with radii decreasing in regions close to the phase transition temperature (T_c). This is because this nanocluster exhibits cubic morphologies below the phase transition temperature (solid), and above the transition temperature (liquid), the configurations assume globular morphologies. For all nanoclusters, optimization reduces the influence of temperature on properties and eliminates voids in the configurations. The results of the ECN histograms show a diffuse distribution for the MD configurations, and after optimization, we observe a Gaussian distribution. The systems $\text{Ce}_{20}\text{La}_{20}\text{O}_{70}$, $\text{Ce}_{36}\text{La}_{36}\text{O}_{126}$, $\text{Ce}_{72}\text{O}_{144}$ exhibit a face-centered cubic-type ordering in the core region of the nanoclusters. The vacancy formation energy depends on the energetic stability and not on the position where O is removed. We observed positive energies for vacancy formation with: $\text{Ce}_{40}\text{O}_{79} < \text{Ce}_{20}\text{La}_{20}\text{O}_{70} < \text{La}_{40}\text{O}_{60}$. This result is unexpected and brings new insights to the field, indicating that obtaining structures with temperature effects affects the vacancy formation energy. Regarding electronic structure, $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ exhibits a higher density of states near the Fermi level when compared to pure oxides. These results should be taken into account for practical applications of these materials.

Keywords: Nanocluster. $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$. Density Functional Theory. Molecular Dynamics.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	8
1.1	Por que Estudar <i>Nanoclusters</i> de Óxidos de Lantânio e Cério? . . .	8
1.2	Revisão da Literatura: Óxidos de Lantânio e Cério	9
1.3	Problemas em Aberto na Escala Nanométrica	11
1.4	Objetivos	12
2	METODOLOGIA	14
2.1	O Problema de Muitos Corpos	15
2.2	Aproximação de Born–Oppenheimer	16
2.3	Teoria do Funcional da Densidade	16
2.3.1	Teoremas de Hohenberg–Kohn	17
2.3.2	O Método de Kohn–Sham	18
2.3.3	Funcionais de Troca e Correlação	20
2.4	<i>Vienna Ab Initio Simulation Package</i>	22
2.5	Dinâmica Molecular e Campo de Força	23
2.6	Geração de Configurações de <i>Nanoclusters</i>	24
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
3.1	Seleção de Configurações para <i>Nanoclusters</i>	28
3.2	Morfologia dos <i>Nanoclusters</i>	30
3.3	Análise de Vizinhos Comuns	32
3.4	Raio dos <i>Nanoclusters</i>	34
3.5	Funções de Distribuição Radial	35
3.6	Coordenação e Comprimentos de Ligação	37
3.7	Difração de Raios-X	40
3.8	Estabilidade dos <i>Nanoclusters</i>	42
3.9	Vacâncias de Oxigênio	43
3.10	Densidade de Estados	46
4	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	48
	REFERÊNCIAS	49
	APÊNDICES	57
	APÊNDICE A – O TEOREMA VARIACIONAL	58

APÊNDICE B – O FORMALISMO DE KOHN–SHAM	59
APÊNDICE C – PROBLEMAS DE OTIMIZAÇÃO LOCAL	63
APÊNDICE D – ARQUIVOS DE ENTRADA	65
APÊNDICE E – PROPRIEDADES ENERGÉTICAS	67
APÊNDICE F – COORDENAÇÃO E COMPRIMENTOS DE LIGAÇÃO	70
APÊNDICE G – FUNÇÕES DE DISTRIBUIÇÃO RADIAL	90
APÊNDICE H – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	102

1 INTRODUÇÃO

A introdução foi dividida em: motivação e justificativa do estudo de $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$, CeO_2 e La_2O_3 baseado na aplicabilidade desses materiais, revisão do estado da arte, apresentação dos problemas em aberto e os objetivos com justificativa do estudo computacional desses materiais.

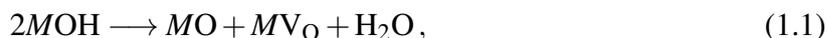
1.1 Por que Estudar *Nanoclusters* de Óxidos de Lantânio e Cério?

Existe uma busca bastante acelerada por fontes de energias renováveis. As pesquisas em torno desse tópico ocorrem de forma intensa, mas essa mudança deve ocorrer nas próximas décadas gradualmente.^{1,2} Sendo assim, uma possibilidade é pensar na utilização do metano de forma a evitar a simples queima como combustível.³ A conversão de metano em produtos de maior valor agregado (etileno e hidrocarbonetos de maior massa molar) fornece outra via para utilização desse gás.⁴ Existem dois desafios no desenvolvimento de catalisadores para essa reação: (i) A ligação C–H é muito estável. A efetiva sobreposição dos orbitais do carbono e hidrogênio e eletronegatividades similares resultam em energias de ligação de 435 kJ mol^{-1} . (ii) Reações de conversão de metano tendem a produzir óxidos de carbono que, por razões entrópicas, são termodinamicamente mais estáveis que hidrocarbonetos de maior massa molecular.⁵

Diversos grupos de catalisadores vem sendo estudados nas últimas décadas, visando aliar durabilidade dos catalisadores e eficiência na conversão de metano. As reações de conversão de metano ocorrem em temperaturas superiores a 700 K e metais preciosos, como Rh^6 e Ru^7 se mostraram promissores. Esses metais são resistentes a sinterização e, portanto duráveis. No entanto, são caros e suas eficiências são baixas para serem industrialmente aplicados. O Fe apresenta atividade catalítica considerável, mas é sujeito a inativação por deposição de fuligem.⁸ O $\text{Mn}/\text{NaWO}_4/\text{SiO}_2$ é o catalisador com maior eficiência (30 %), em reações com metano, mas a reação ocorre de forma apreciável em 1000 K e a natureza complexa dos sítios ativos dificulta a compreensão da síntese desses materiais.⁹ Nesse contexto, surgem as pesquisas com óxidos de cério e lantânio porque esses materiais possuem síntese elucidada e, há indicativos de que suas propriedades podem ser melhoradas para diminuir a temperatura de reação.^{10,11} Além disso, materiais baseados em CeO_2 possuem grande capacidade de oxirredução entre os estados Ce^{3+} ($[\text{Xe}] 4f^1 5d^0$) e Ce^{4+} ($[\text{Xe}] 4f^0 5d^0$). A oxirredução é importante para evitar a deposição de fuligem, o que inativa os catalisadores.^{12,13}

Em catalisadores baseados em CeO_2 , a conversão de metano ocorre via reação de acoplamento oxidativo do metano (*Oxidative Coupling of Methane*—OCM). A ruptura das ligações C–H ocorre de forma heterolítica via reação ácido-base. O CH_3^- se liga ao sítio ácido (metal) e o H^+ se liga ao sítio básico (O). A dessorção do CH_3^- forma o radical CH_3^\bullet com a perda de um elétron e formação de O_2^- . Nesse processo os sítios básicos que possuem H^+

ligados podem ser regenerados via desidroxilação com formação de vacâncias:¹⁴



onde, M representa um átomo metálico e V_O representa uma vacância de oxigênio. Em materiais com vacâncias intrínsecas, a Reação 1.1 pode ocorrer de forma similar com O_2 atmosférico. Esse processo é fundamental para que o catalisador seja regenerado via eliminação das espécies H^+ .¹⁵ Reações de conversão de metano ocorrem em altas temperaturas, o que provoca a perda da capacidade de oxirredução, também chamada de capacidade de armazenagem de oxigênio (do inglês, *oxygen storage capacity* — OSC). A OSC diminui devido a sinterização do cério. Por essa razão, diversos autores têm proposto combinar CeO_2 com outros óxidos para modificar a cinética de transporte do oxigênio e melhorar a estabilidade térmica. Xu e colaboradores,^{11,16} numa série de estudos, compararam $La_2Ti_2O_7$, $La_2Zr_2O_7$ e $La_2Ce_2O_7$ e observaram maior rendimento na reação catalisada pelo óxido de lantânio e cério devido a capacidade de formação de O_2^- . Para $La_2Ce_2O_7$, os autores também observaram aumento da quantidade de espécies reativas de oxigênio, aumentando a razão $\frac{La}{Ce}$, o que é favorável para reação OCM.

Além da reação OCM, óxidos de cério possuem aplicações como barreiras térmicas,¹⁷ abrasivos de vidro,¹⁸ catalisadores de três vias,¹⁹ células combustíveis de óxido sólido,²⁰ e antioxidante em sistemas biológicos.²¹ Nesse parágrafo vamos destacar as aplicações biológicas por serem recentes e promissoras. Os estudos mais avançados na área biológica focam na questão antimicrobiana e mostram que nanopartículas têm efeito em bactérias patogênicas e superbactérias. Os mecanismos de ação ainda são desconhecidos e é proposto que provavelmente as nanopartículas matam bactérias via produção de espécies reativas (oxidantes) de oxigênio ou desnaturando as proteínas, devido ao potencial eletrostático.²² Esses resultados são promissores frente a crescente crise dos antibióticos. Por fim, destacamos que faltam estudos *in vivo* para verificar se essas propriedades podem ser extrapoladas para organismos mais complexos.²³ Diante do exposto nesse e nos parágrafos anteriores, é necessário aprofundar o entendimento de *nanoclusters* de $La_2Ce_2O_7$.

1.2 Revisão da Literatura: Óxidos de Lantânio e Cério

$A_2B_2O_7$ é uma classe de materiais obtidos pela combinação entre estruturas A_2O_3 e BO_2 e, considerando o O fixo, esses materiais podem formar diferentes fases a depender da razão entre os raios dos cátions A e B .²⁴ Para $La_2Ce_2O_7$ essa razão é menor que 1.46 e a fase formada nos *bulks** é a fluorita cúbica desordenada com defeito, que pertence ao grupo espacial $Fm\bar{3}m$ e os cátions se distribuem aleatoriamente pela estrutura.²⁵ Esses compostos trocam O com o ar atmosférico com grande facilidade e, esses ciclos de oxirredução são os responsáveis pelas aplicações amplas. Para *bulks*, o tamanho dos cristais é primordial para favorecer a mobilidade

* Um material bulk é um material em sua forma tridimensional completa, ou seja, na sua forma maciça. É caracterizado por suas propriedades físicas e químicas em escala macroscópica.

dos O. A química de defeitos ou das vacâncias de oxigênio pode ser descrita como:



onde, O_O é um átomo de O no sítio correto, V_O representa uma vacância e O_i representa o O que migrou para um sítio intersticial. Quando a formação ocorre via interação com a atmosfera, temos:



$$K_n = [\text{V}_O][e]^2 p\text{O}_2^{1/2}, \quad (1.4)$$

ou seja, para cada vacância formada, dois elétrons são transferidos para a banda de condução, de acordo com a constante de equilíbrio termodinâmica K_n , onde p representa a pressão parcial.²⁶ Pelo princípio de Le Chatelier, caso a pressão de oxigênio seja extremamente baixa, forma-se um contínuo de vacâncias de oxigênio conhecido como fase α .²⁷

Além dos *bulks*, diversos pesquisadores se dedicaram aos fenômenos de superfícies. Superfícies de diferentes materiais desempenham papel importante, por exemplo, na catálise porque (i) possuem maior energia quando comparados com seus *bulks* análogos e (ii) átomos de superfície são menos coordenados e possuem maior probabilidade de terem valências incompletas para interagirem com outras moléculas.²⁸ Dados experimentais e teoria indicam que as faces do CeO_2 possuem a seguinte ordem de energia: (111) < (110) < (100). A face mais estável (111) possui oxigênios voltados para fora, característica que pode ser observada em nanopartículas com algumas centenas de átomos.²⁸⁻³⁰ Estudos comparativos de superfícies mais estáveis de CeO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 e MgO mostraram energias de formação de defeitos de 1.8, 3.2, 5.6 e 6.2 eV, ou seja, o óxido de cério é mais facilmente reduzido. Para superfícies, o cério reduzido pode se encontrar até na terceira camada de vizinhos mais próximos.¹⁴ Átomos de La em estudos de superfícies desses materiais aumentam a possibilidade de formação de defeitos na estrutura por aumentar a condutividade dos átomos de oxigênio. O La aumenta a basicidade do catalisador por possuir carga menor que o Ce e favorece a ativação do metano¹⁵ no caso de aplicações catalíticas. Na dopagem com La, as energias de formação de vacâncias diminuem 2.0 e 1.7 eV para as superfícies (111) e (110), respectivamente. Experimentalmente, a presença de La é capaz de aumentar a estabilidade térmica do material, levando a maior resistência a sinterização.^{31,32} Esses materiais são mais propensos a formarem a espécie ativa O_2^- e que favorece a reação de acoplamento oxidativo do metano (OCM).¹¹

Devido aos resultados promissores com superfícies, *nanoclusters* e nanopartículas têm sido estudados. A existência da terminologia (nano)*cluster* é justificada na literatura, porque existem algumas características que predominam em moléculas e são incomuns em (nano)*clusters*.³³ moléculas têm ocorrência natural, em sua maioria interagem fracamente umas com as outras (interações de van der Waals) e são estáveis contra coalescência. *Clusters* são sintéticos, são metaestáveis e podem interagir fortemente com outros *clusters*. Essas características são úteis,

mas devem ser consideradas com cuidado porque não se aplicam em 100 % dos casos. *Nanoclusters* possuem dimensões entre 1–10 nm e nanopartículas entre 10–100 nm.³³ Esses materiais possuem grande variabilidade de propriedades a depender de tamanhos, morfologias e presença de dopantes. A grande razão de partículas expostas à superfície pode ser maximizado com defeitos e morfologias favoráveis³⁴ para favorecer, por exemplo, aplicações catalíticas. *Nanoclusters* baseados em CeO₂ têm atraído a atenção de pesquisadores de diversas áreas devido a suas interessantes figuras de mérito: abundância do cério, estabilidade térmica, superfície alcalina, estados de oxidação altamente reversíveis e energias de formação de vacâncias baixa.^{15,32,35} Sendo assim, diversos estudos, experimentais^{36–40} e teóricos,^{31,41–44} têm sido publicados para melhorar o entendimento das propriedades desses materiais na nanoescala. A principal dificuldade de aplicações práticas de *nanoclusters* é a sinterização que ocorre quando são submetidos a altas temperaturas, diminuindo a área superficial. Como estratégia para resolver esse problema, a mistura do CeO₂ com outros óxidos tem se mostrado uma alternativa.³⁶ Em princípio, a adição de La em CeO₂ aumenta a possibilidade de formação de defeitos na estrutura e aumenta a estabilidade térmica.^{45,46} Em um trabalho realizado por Li e colaboradores, foi analisada a influência da morfologia de nanopartículas de CeO₂ na catálise, comparando morfologias irregulares com nanobastões na oxidação catalítica de CO. Apesar do tamanho menor e das maiores áreas superficiais das primeiras, os nanobastões apresentaram uma atividade 3 vezes maior. Segundo os autores, isso se deve à exposição das faces reativas (001) e (110).⁴⁷

Em relação à síntese de nanopartículas de céria, diversas rotas sintéticas, como decomposição térmica,⁴⁸ precipitação,⁴⁹ sol-gel,⁵⁰ combustão de solução⁵¹ e síntese assistida por ultrassom têm sido empregadas.⁵² Entre as diferentes técnicas de preparação, o método hidrotérmico tem sido amplamente empregado, devido ao curto tempo de reação, compostos precursores simples são utilizados, obtenção de morfologias homogêneas e definidas, como poliedros e cubos.^{53,54} No método hidrotérmico, soluções aquosas são preparadas e aquecidas sob agitação constante por horas, o processo pode ser repetido algumas vezes utilizando diferentes solventes e reagentes a depender do tamanho e morfologia dos materiais desejados. Existe uma dificuldade para aplicação biológica desses nanomateriais devido aos reagentes utilizados. Sendo assim, processos de síntese verde têm sido desenvolvidos para evitar o problema de toxicidade, diminuir o custo e idealmente levar a formação de partículas mais estáveis. A maior parte dos estudos de síntese verde têm sido conduzidos em extratos de plantas. Esses extratos são ricos em metabólitos e substâncias fitoquímicas que promovem a síntese de nanomateriais. Uma abordagem possível é: (i) um sal de cério é misturado com algum extrato de planta e a reação se completa em algumas horas sem necessidade de tratamentos térmicos. (ii) Até o momento, *nanoclusters* com tamanho mínimo de 2 nm foram sintetizados tanto por métodos verdes ou métodos físico-químicos.²²

1.3 Problemas em Aberto na Escala Nanométrica

O comportamento catalítico de óxidos La₂Ce₂O₇, CeO₂ e La₂O₃ têm sido estudado na literatura,³ entretando, as propriedades, em regime nano, são pouco compreendidas. Estudos

teóricos demonstraram que abaixo da temperatura de transição de fase, a temperatura tem pouca influência na morfologia de nanopartículas, que por sua vez é mais influenciada pela composição.³¹ Isso é válido para nanopartículas com algumas centenas de átomos, no entanto não existem ainda evidências sólidas para *nanoclusters*. Como discutido anteriormente, as vacâncias desempenham papel fundamental nesses materiais, sendo assim trabalhos teóricos sobre *nanoclusters* de céria revelaram que, ao aumentar o tamanho das partículas de céria, a energia de formação das vacâncias de oxigênio é reduzida.⁴⁵ Mea e colaboradores mostraram por meio de espectroscopia de fotoelétrons de raios-X que as vacâncias podem ser ajustadas com tratamento térmico e com CO em materiais de 20–100 Å.⁵⁵ Choudhury *et al.* sintetizaram nanopartículas na presença e ausência de ar a 200, 600 e 1000 °C e verificaram que em vácuo existe grande número de vacâncias, mas estas diminuem com o aumento da temperatura de síntese na presença de ar. Esses resultados foram encontrados para partícula de 40 Å e não podem ser extrapolados para todos os casos.⁵⁶ As figuras de mérito para materiais baseados em óxido de cério são interessantes para diversas aplicações, mas o comportamento das propriedades desses materiais na nanoescala e como isso impacta as aplicações é limitado.^{36,42} É preciso investigar se isso muda na nanoescala e quais outros fatores podem contribuir para controlar a formação de vacâncias. Além da formação de vacâncias, é necessário entender como a temperatura impacta as propriedades dos *nanoclusters* e conseqüentemente as suas aplicações. O entendimento é incompleto, particularmente para *nanoclusters* com raios entre 5–15 Å.

1.4 Objetivos

A química computacional tem se mostrado de grande importância para explicar fenômenos experimentalmente conhecidos. No caso da química quântica diversas propriedades e fenômenos podem ser explorados, como geometrias, estabilidade, mecanismos de reação, densidades eletrônicas. Além disso, os métodos computacionais conseguem explorar campos inacessíveis aos métodos experimentais, seja por questão de tempo ou dificuldade em controle de parâmetros experimentais. Do ponto de vista da química verde, estudos computacionais de novos materiais implicam em economia de tempo e reagentes, especialmente em *nanoclusters* difíceis de serem manipulados em nível empírico. Na área de nanocatalisadores, e.g., é comum recorrer aos métodos computacionais para compreender a natureza das ligações e das interações, bem como as possíveis formas de modificar as propriedades de um dado material.^{57,58} Na nanoescala cada átomo pode interferir grandemente nas propriedades finais, sendo assim, o uso da Teoria do Funcional da Densidade (*Density Functional Theory*—DFT) ou Dinâmica Molecular são apropriadas para entender as relações entre tamanho, morfologia, temperatura e outras propriedades.^{34,59}

Nesse trabalho, estudamos *nanoclusters* via métodos de química quântica e/ou computacionais para obter um entendimento atomístico dos fenômenos e configurações obtidas. Estudamos a distribuição de espécies químicas em óxidos de lantânio e cério e o papel das vacâncias de oxigênio. Para entender esses sistemas, estabelecemos os seguintes objetivos:

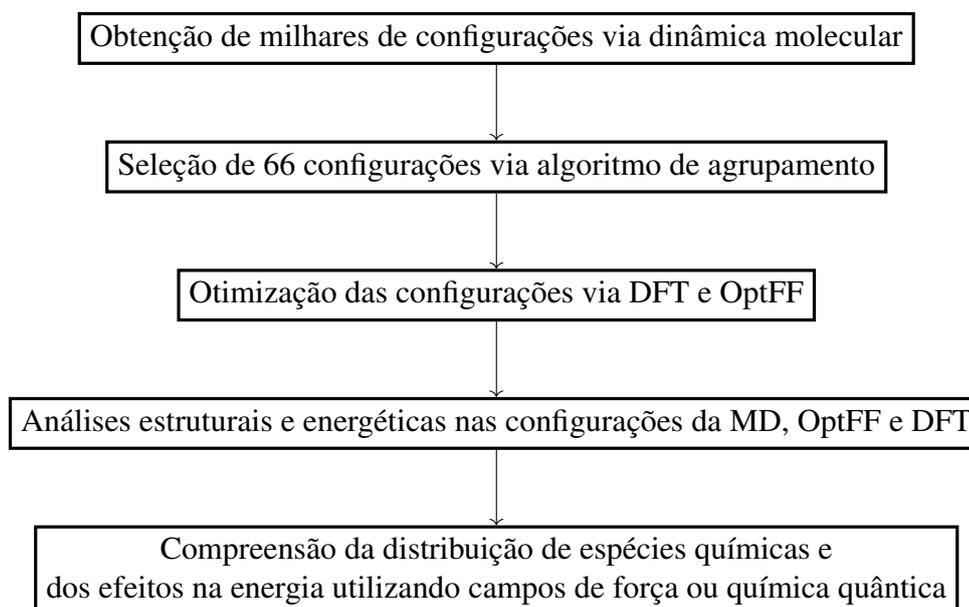
- (i) Obter configurações via simulações de dinâmica molecular para os *nanoclusters* $\text{Ce}_{20}\text{La}_{20}\text{O}_{70}$ e $\text{Ce}_{36}\text{La}_{36}\text{O}_{126}$ ($\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$), $\text{Ce}_{40}\text{O}_{60}$ e $\text{Ce}_{72}\text{O}_{144}$ (CeO_2), $\text{La}_{40}\text{O}_{60}$ e $\text{La}_{72}\text{O}_{108}$ (La_2O_3).
- (ii) Otimizar esses *nanoclusters* utilizando campo de força clássico (OptFF) e DFT.
- (iii) Analisar as geometrias provenientes da dinâmica molecular, OptFF e DFT, buscando compreender como as propriedades se modificam com a utilização dos campos de força ou utilizando a química quântica. Determinar também o impacto da temperatura nas propriedades dos *nanoclusters*.
- (iv) Estudar as propriedades energéticas e eletrônicas e suas relações com a distribuição de espécies químicas. Identificar a influência do lantânio nessas configurações e na energia de formação de vacâncias de oxigênio.

2 METODOLOGIA

A Dinâmica Molecular (*Molecular Dynamics*—MD) e a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) são técnicas amplamente utilizadas em química computacional para estudar sistemas moleculares e materiais. A MD simula a evolução temporal das posições e velocidades das partículas usando as equações Newtonianas clássicas. A MD permite obter informações de efeitos de temperatura e calcular sistemas com centenas de átomos com custo computacional reduzido. A DFT calcula as propriedades eletrônicas e estruturais baseado na teoria quântica. Combinamos MD e DFT para estudar os *nanoclusters* (composições): $\text{Ce}_{40}\text{O}_{80}$ e $\text{Ce}_{72}\text{O}_{144}$ (CeO_2), $\text{La}_{40}\text{O}_{60}$ e $\text{La}_{72}\text{O}_{108}$ (La_2O_3), $\text{Ce}_{20}\text{La}_{20}\text{O}_{70}$ e $\text{Ce}_{36}\text{La}_{36}\text{O}_{126}$ ($\text{Ce}_2\text{La}_2\text{O}_7$). As configurações foram geradas por MD (i) e otimizadas via campo de força (OptFF) (ii) e via DFT (iii). As análises foram realizadas nos três grupos de configurações para elucidar efeitos de temperatura e as diferenças entre MD e configurações otimizadas. Os efeitos de temperatura podem ser estudados nas configurações obtidas da dinâmica molecular, já nas configurações otimizadas, a temperatura não é um parâmetro do cálculo, mas foi utilizada nessa dissertação para identificar as configurações. Para os cálculos de vacâncias, devido ao custo computacional, utilizamos apenas os sistemas com 40 cátions. A Figura 1 mostra um resumo das etapas desse trabalho, incluindo a etapa de seleção das estruturas via algoritmo de agrupamento *k-means* (Seção 3.1).

Nas seções abaixo, explicamos as etapas desse trabalho de química computacional. Os problemas aqui abordados envolvem configurações atômicas que caracterizam sistemas de muitos corpos. A metodologia inicia com a discussão do problema de muitos corpos e a aproximação

Figura 1 – Etapas metodológicas nesse trabalho para atingir os objetivos propostos.



Fonte: Autoria própria.

de Born–Oppenheimer. Em seguida, apresentamos o formalismo da DFT que é a principal metodologia utilizada nesse trabalho. Discutimos as aproximações necessárias e a importância das correções de Hubbard. Enfatizamos alguns aspectos importantes da implementação da DFT no *Vienna Ab Initio Simulation Package* (VASP). A partir desse arcabouço inicial, a metodologia aborda, em detalhes, a seleção das configurações da dinâmica molecular. Mais informações também foram disponibilizadas nos Apêndices.

2.1 O Problema de Muitos Corpos

A descrição da estrutura eletrônica permite compreender fenômenos na área de química, por exemplo, formação de ligações, interações de moléculas com catalisadores, etc. Dentro do formalismo da mecânica quântica, caso não seja de interesse a evolução temporal do sistema, a equação de Schrödinger independente do tempo pode ser expresso da seguinte forma:

$$\hat{H}\Psi_k(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}) = E_k\Psi_k(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}), \quad (2.1)$$

onde, $\Psi_k(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\})$ é a função de onda do sistema dependente das coordenadas de posição $\{\mathbf{r}_i\} = \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$ e $\{\mathbf{R}_\alpha\} = \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M$ dos elétrons e núcleos, respectivamente, e E_k é a energia do sistema no auto estado k .⁶⁰ \hat{H} é o operador de energia total ou operador hamiltoniano que matematicamente é dado pelo somatório das energias cinética e potencial, de acordo com a Equação 2.2 para sistemas não relativísticos dado em unidades atômicas, cujos comprimentos são dados em Bohr (0.53 Å); as energias são dadas em Hartree (2625.50 kJ mol⁻¹) e as constantes massa do elétron, $|e|$, \hbar^2 e $4\pi\epsilon_0$ são igualadas a 1:⁶¹

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{M_\alpha} \nabla_\alpha^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j<i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta<\alpha}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}}, \quad (2.2)$$

onde, os dois primeiros termos se referem a energia cinética dos elétrons e núcleos, respectivamente.* E os 3 últimos termos contabilizam as contribuições de energia potencial, ou seja, as interações Coulombianas núcleo-elétron, elétron-elétron e núcleo-núcleo, respectivamente. Os *labels* i e j se referem aos elétrons, α e β se referem aos núcleos, nesse sentido $r_{i\alpha} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|$, $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ e $R_{\alpha\beta} = |\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|$ e Z é o número atômico. Os termos de energia potencial são idênticos aos seus análogos clássicos. No entanto, para os termos de energia cinética, em vez de $|\mathbf{p}^2/2m|$ (\mathbf{p} é momento linear), temos um operador de energia cinética. De forma simplificado podemos reescrever:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_H + \hat{V}_n. \quad (2.3)$$

A solução analítica para a equação de Schrödinger (2.1) existe apenas para os sistemas hidrogenóides. Para além desses sistemas, pode-se buscar por soluções numéricas com o grau de acurácia que se desejar. Esse é o problema de muitos corpos⁶¹ e na prática aproximações são empregadas para resolver o problema.

* $\nabla^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$.

2.2 Aproximação de Born–Oppenheimer

A ideia de estrutura molecular é um conceito central na química. A estrutura molecular se mantém porque os núcleos em geral não sofrem processos de tunelamento, por exemplo, o que causaria o colapso da estrutura molecular. Os efeitos quânticos nos núcleos são menos expressivos do que nos elétrons devido a grande diferença de massa. É razoável considerar que os elétrons se ajustam a cada alteração de geometria nuclear. Em outras palavras, pode-se desacoplar os movimentos nucleares e eletrônicos.⁶¹ A função de onda que depende das variáveis nucleares e eletrônicas transforma-se, na Equação 2.1, num produto de duas funções: uma que depende das posições nucleares e outra que depende das posições eletrônicas e parametricamente das posições nucleares, de acordo com as equações a seguir:⁶²

$$\Psi_k(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}) = \Psi_n(\{\mathbf{R}_\alpha\})\Psi_e(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}'), \quad (2.4)$$

$$\hat{H}_e\Psi_e(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}') = E_e\Psi_e(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}'). \quad (2.5)$$

A dependência paramétrica foi indicada pelo apóstrofo em $\{\mathbf{R}_\alpha\}'$. Os elétrons se movimentam num campo gerado pelos núcleos, as energias cinéticas dos núcleos são nulas e a repulsão núcleo-núcleo é uma constante aditiva na energia total. O Hamiltoniano pode então ser reescrito como:

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j<i}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (2.6)$$

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_H. \quad (2.7)$$

Dentro da aproximação de Born–Oppenheimer, a solução sucessiva da equação de Schrödinger leva a obtenção de uma superfície de energia potencial para cada geometria nuclear. A aproximação de Born–Oppenheimer pode falhar em situações que envolvem átomos de hidrogênio porque, nesses casos, a diferença de massa entre os elétrons e o núcleo é consideravelmente menor do que para átomos mais pesados e, portanto o acoplamento entre as velocidades nucleares e eletrônicas não é desprezível. Nesse projeto, estudamos átomos mais pesados, sendo assim essa aproximação é bastante apropriada. Existem várias metodologias para resolver o problema de muitos corpos dentro da aproximação de Born–Oppenheimer: Hartree-Fock, interação das configurações (*CI*), *coupled cluster* (*CC*) e DFT.⁶¹

2.3 Teoria do Funcional da Densidade

Nesse trabalho, utilizamos a DFT, especialmente em virtude do tamanho proibitivo dos sistemas estudados para métodos de função de onda. As funções de onda dependem de $3N$, (N = número de elétrons) variáveis espaciais. Na DFT, a densidade de probabilidade eletrônica depende apenas de 3 variáveis (x, y, z). Além da questão do custo computacional, a DFT é um método de cálculo de estrutura eletrônica que representa uma melhoria em relação ao método

Hartree-Fock, portanto na DFT a contribuição da energia de correlação é incluída, tornando a descrição do sistema mais adequada, especialmente para aplicações na área de química onde essa contribuição puramente quântica é indispensável para a descrição das ligações.⁶¹ Ao longo da história, houveram várias tentativas de desenvolvimento de uma teoria que pudesse utilizar a densidade para descrever sistemas químicos sem a necessidade de orbitais, por exemplo, o modelo de Thomas–Fermi–Dirac. No entanto, a aplicação prática da DFT se deu devido ao trabalho de Hohenberg–Kohn (HK)⁶³ e posteriormente Kohn–Sham.⁶⁴

2.3.1 Teoremas de Hohenberg–Kohn

O primeiro teorema de Hohenberg e Kohn estabelece que para qualquer sistema de partículas interagentes sujeitas a um potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$, este é unicamente determinado pela densidade de partículas do estado fundamental $\rho_0(\mathbf{r})$. Dois conjuntos de núcleos em posições nucleares diferentes vão gerar potenciais diferentes por mais do que uma simples constante e, terão densidades eletrônicas diferentes. O primeiro teorema estabelece uma relação biunívoca entre a densidade de carga e a energia do sistema:

$$E[\rho] = V_{ext}[\rho] + F_{HK}[\rho], \quad (2.8)$$

$$F_{HK}[\rho] = T_e[\rho] + V_H[\rho], \quad (2.9)$$

onde, F_{HK} é conhecido como funcional universal, dado pelo somatório das contribuições de energia cinética dos elétrons e do termo de Hartree. A prova do primeiro teorema procede via *reductio ad absurdum*: suponhamos inicialmente que dois potenciais externos $\hat{V}_{ext,a}$ e $\hat{V}_{ext,b}$ possam gerar a mesma densidade ρ_0 ;⁵⁷ considere-se \hat{H}_a e \hat{H}_b os hamiltonianos para N -elétrons; definindo $\Psi_{0,a}$, $\Psi_{0,b}$, $E_{0,a}$ e $E_{0,b}$ as funções de onda normalizadas e as energias para esses hamiltonianos. Dadas as definições, de acordo com o princípio variacional, qualquer função diferente de Ψ_0 resulta em energia maior que a energia do estado fundamental (para estados não degenerados):

$$\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle > E_0 \quad \text{se } \phi \neq \Psi_0. \quad (2.10)$$

Portanto:

$$E_{0,a} < \langle \Psi_{0,b} | \hat{H}_a | \Psi_{0,b} \rangle = \langle \Psi_{0,b} | \hat{H}_a + \hat{H}_b - \hat{H}_b | \Psi_{0,b} \rangle = \langle \Psi_{0,b} | \hat{H}_a - \hat{H}_b | \Psi_{0,b} \rangle + \langle \Psi_{0,b} | \hat{H}_b | \Psi_{0,b} \rangle, \quad (2.11)$$

\hat{H}_a e \hat{H}_b diferem apenas pelos seus potenciais externos, logo:

$$\hat{H}_a - \hat{H}_b = \sum_{i=1}^n [\hat{V}_{ext,a}(\mathbf{r}_i) - \hat{V}_{ext,b}(\mathbf{r}_i)], \quad (2.12)$$

$$E_{0,a} < \langle \Psi_{0,b} | \sum_{i=1}^n [\hat{V}_{ext,a}(\mathbf{r}_i) - \hat{V}_{ext,b}(\mathbf{r}_i)] | \Psi_{0,b} \rangle + E_{0,b}, \quad (2.13)$$

as quantidades $\hat{V}_{ext,a}$ e $\hat{V}_{ext,b}$ são operadores monoelétrônicos dependentes das posições eletrônicas \mathbf{r}_i e, portanto, o somatório pode ser substituído por uma integral da densidade para

contabilizar todos os elétrons. Nesse caso obtém-se $\rho_{0,b}$, portanto, o somatório anterior era sobre $\Psi_{0,b}$ e assim por diante.

$$E_{0,a} < \int \rho_{0,b}(\mathbf{r}) [\hat{V}_{ext,a}(\mathbf{r}) - \hat{V}_{ext,b}(\mathbf{r})] d\mathbf{r} + E_{0,b}, \quad (2.14)$$

$$E_{0,b} < \int \rho_{0,a}(\mathbf{r}) [\hat{V}_{ext,a}(\mathbf{r}) - \hat{V}_{ext,b}(\mathbf{r})] d\mathbf{r} + E_{0,a}. \quad (2.15)$$

Somando-se as duas últimas inequações, obtém-se $E_{0,a} + E_{0,b} < E_{0,b} + E_{0,a}$. A hipótese inicial era justamente que $\rho_{0,b} = \rho_{0,a}$. Como essa igualdade é falsa, prova-se a primeiro teorema. O primeiro teorema indica uma relação entre a densidade de carga e as propriedades de interesse.

Mas como procurar por essa densidade? **O segundo teorema** mostra que isso pode ser feito utilizando o método variacional.⁶² O teorema variacional de Hohenberg–Kohn estabelece que a densidade $\rho(\mathbf{r})$ que minimiza o funcional de energia é exatamente a densidade do estado fundamental $\rho_0(\mathbf{r})$. Qualquer densidade $\rho' \neq \rho_0$ conduzirá a uma energia maior que a energia do estado fundamental. Consideremos Ψ_{trial} que corresponde a ρ_{trial} como função tentativa para \hat{H} . Pelo teorema variacional:

$$\langle \Psi_{trial} | \hat{H} | \Psi_{trial} \rangle \geq E_0[\rho_0], \quad (2.16)$$

ou seja, desde que a densidade eletrônica satisfaça a condição $\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$ e esteja associada a um determinado potencial externo, então como $|\Psi_0\rangle = |\Psi_0[\rho_0]\rangle$, logo $E_0[\rho_{trial}] \geq E_0[\rho_0]$. A densidade eletrônica determina a energia, o número de elétrons e implicitamente todas as outras propriedades.

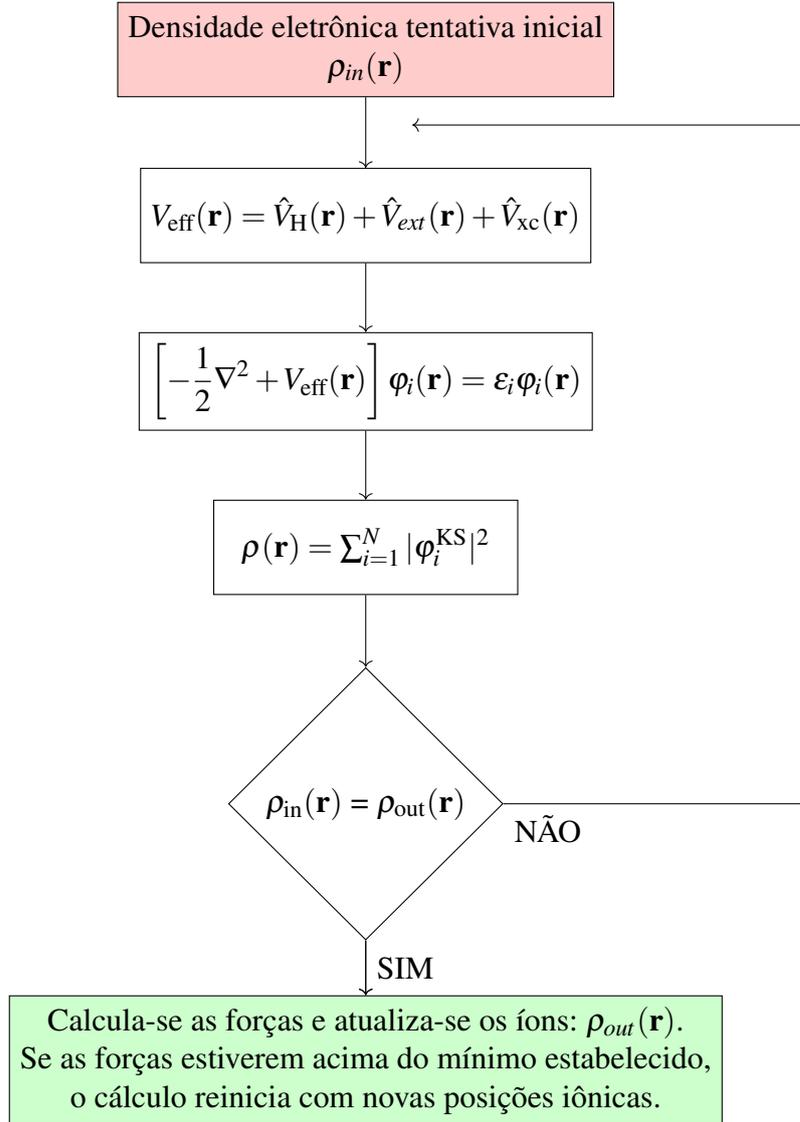
2.3.2 O Método de Kohn–Sham

A partir dos dois teoremas de HK, Kohn e Sham (1965) forneceram uma receita prática para o uso da DFT que é necessária porque o funcional universal é desconhecido. No método de Kohn–Sham (KS), os orbitais monoelétrônicos são reintroduzidos, no entanto, esses elétrons não interagentes geram a mesma densidade eletrônica do sistema real.⁶⁴ Logo, o funcional universal deve ser reescrito na forma $F_{HK}[\rho] = T_S[\rho] + V_H[\rho] + E_{xc}[\rho]$. Logo, a energia pode ser reescrita como:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_S[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})], \quad (2.17)$$

onde, $T_S[\rho(\mathbf{r})]$ é a energia cinética em um sistema de elétrons não interagentes com a mesma $\rho(\mathbf{r})$ do sistema real e é obtido pelos orbitais de Kohn–Sham que foram discutidos abaixo. $\int \rho(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ contabiliza a interação da densidade de probabilidade eletrônica com o potencial externo. O terceiro termo é o potencial de Hartree, em que cada ponto da $\rho(\mathbf{r})$ interage com a densidade de probabilidade eletrônica em todo o resto do espaço, e o quarto termo é a energia de troca e correlação. Esse último termo é responsável pela energia de troca-correlação eletrônica, correção para a energia cinética devido a diferença entre o sistema real e os elétrons não interagentes e corrige o problema de auto-interação no potencial de Hartree porque na expressão

Figura 2 – Ciclo autoconsistente para as soluções das equações de Kohn–Sham.



Fonte: Autoria própria.

para esse potencial a densidade pode interagir com ela mesma. O termo $T_s[\rho]$ torna-se um funcional implícito da densidade através dos orbitais de Kohn–Sham:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r})|^2. \quad (2.18)$$

Esses orbitais devem ser ortonormais para conservação do número de elétrons do sistema,

$$\int \varphi_i^{\text{KS}*}(\mathbf{r}) \varphi_j^{\text{KS}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{ij}, \quad (2.19)$$

com $\delta_{ij} = 0$ se $i \neq j$. A partir dessas equações pode-se utilizar do segundo teorema de HK para minimizar a energia do sistema. Essa minimização pode ser feita via multiplicadores de Lagrange:

$$\delta \left[E[\{\varphi(\mathbf{r})\}] - \sum_i^N \varepsilon_i^{\text{KS}} \left(\int \varphi_i^{\text{KS}*}(\mathbf{r}) \varphi_j^{\text{KS}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - 1 \right) \right] = 0, \quad (2.20)$$

sendo $\varepsilon_i^{\text{KS}}$, os multiplicadores de Lagrange. Aplicando-se as derivadas funcionais, chega-se as equações de Kohn–Sham:

$$\hat{h}\varphi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_i^{\text{KS}}\varphi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}), \quad (2.21)$$

$$\hat{h} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{\text{eff}}, \quad (2.22)$$

sendo \hat{h} o hamiltoniano de KS. Além disso, $V_{\text{eff}} = \hat{V}_{\text{ext}} + \hat{V}_H + \hat{V}_{xc}$ e $\hat{V}_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho}$. Por fim, podemos escrever a equação de auto-valor:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \varphi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_i^{\text{KS}}\varphi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}). \quad (2.23)$$

A derivação completa da metodologia pode ser encontrada nos Apêndices. A principal vantagem dessas equações é a possibilidade de utilizar um modelo de elétrons não interagentes (orbitais monoelétrônicos), mas que geram a mesma densidade eletrônica (ajustando-se o potencial) do sistema real. Utilizando estas equações pode-se realizar os cálculos da densidade eletrônica de forma autoconsistente (SCF, do inglês *self-consistent field*). O campo autoconsistente é necessário porque a densidade eletrônica depende do potencial, e o potencial depende da densidade eletrônica.⁶² Na resolução SCF, o potencial é iterativamente recalculado para produzir uma densidade eletrônica que corresponda ao potencial. Em outras palavras, o campo autoconsistente é aquele em que a densidade eletrônica produzida pelo potencial é igual à densidade eletrônica usada para calcular o potencial. A Figura 2 mostra o processo: (i) Uma densidade eletrônica teste é utilizada para iniciar o cálculo, (ii) O potencial efetivo para o sistema é calculado aproximando o funcional de troca e correlação, (iii) resolve-se a Equação 2.23 para cada elétron, (iv) calcula-se novamente a densidade de probabilidade eletrônica a partir dos orbitais de Kohn-Sham calculados. (v) A convergência do cálculo é atingida quando a energia ou a densidade de carga, entre iterações sucessivas, atingem um valor menor que um *threshold* definido nos arquivos de entrada. Em caso de convergência, a energia foi minimizada e a densidade do estado fundamental foi encontrada. (vi) Caso contrário, o processo é reiniciado iterativamente até que se atinja o critério de convergência estabelecido pelo pesquisador. O principal desafio da teoria é encontrar boas aproximações para o funcional de troca-correlação (desconhecido), como será discutido nas próximas seções. Após obter a densidade, calcula-se a energia:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i^{\text{KS}} + \int \rho(\mathbf{r})V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \\ + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] - \int \rho(\mathbf{r})V_{xc}\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + V_n. \quad (2.24)$$

2.3.3 Funcionais de Troca e Correlação

A energia de troca e correlação é uma contribuição indispensável para descrição das ligações químicas. A energia de troca é resultado da necessidade de antissimetria da função

da onda e pode ser considerada uma correção quântica a repulsão Coulombiana. Já o termo de correlação é resultado do fato dos elétrons ajustarem suas posições nas proximidades de outros elétrons.⁶² Historicamente, a aproximação da densidade local (*local density approximation*—LDA) foi a primeira a ser aplicada com relativo sucesso para estimar E_{xc} . A LDA é uma aproximação bastante simples que considera que a densidade varia de forma bastante suave como se fosse um gás de elétrons uniforme (UEG, do inglês *uniform electron gas*). Esse modelo é capaz descrever sistemas metálicos, mas falha para moléculas, onde a densidade não varia suavemente. Além disso, energias de ligação são superestimadas, energias de superfícies metálicas são subestimadas e propriedades magnéticas são mal descritas. A aproximação do gradiente generalizado (*generalized gradient approximation*—GGA) consegue descrever melhor moléculas e outros sistemas não homogêneos. Na GGA, é inserido o gradiente da densidade eletrônica e nesse grupo encontra-se o PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof) que é o funcional utilizado no desenvolvimento desse trabalho.⁶⁵

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

onde, f_{xc} é uma função que depende da densidade local e do módulo de seu gradiente e, a expressão para essa função varia dependendo do tipo de funcional utilizado, por exemplo, PBE. Na prática, no caso do PBE, a equação anterior pode ser escrita como uma soma do termo de troca e do termo de correlação:

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

$$E_c^{\text{PBE}}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \left[\varepsilon_c^{\text{unif}}(r_s) + H(r_s, t) \right] d\mathbf{r}, \quad (2.27)$$

onde, $\varepsilon_x^{\text{unif}}(\rho(\mathbf{r}))$ e $\varepsilon_c^{\text{unif}}(r_s)$ são a energia de troca por partícula e energia de correlação por partícula no UEG, respectivamente. s e t são gradientes de densidade adimensionais. F_x e H são os fatores de intensificação e a contribuição do gradiente para a energia de troca, respectivamente. Para LDA, $F_x = 1$ e $H = 0$, já para PBE:

$$F_x(s) = 1 + \frac{\mu s^2}{1 + \mu v^{-1} s^2}, \quad (2.28)$$

$$H_c(r_s, t) = \theta \ln \left(1 + \frac{v}{\theta} t^2 \frac{1 + A(r) t^2}{1 + A(r) t^2 + A(r)^2 t^4} \right), \quad (2.29)$$

$$A(r) = \frac{v}{\theta} (e^{-\varepsilon_c(r)/\theta} - 1)^{-1}, \quad (2.30)$$

$$\varepsilon_x^{\text{unif}} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho}{\pi} \right)^{1/3}, \quad (2.31)$$

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{1/3}, \quad (2.32)$$

com, $\mu \approx 0.22$, $\nu \approx 0.80$, $\theta = \pi^2(1 - \ln 2)$ e $\nu = 3\pi^{-2}\mu$, derivados de cálculos e raciocínio teórico. r_s é chamado de raio de Wigner–Seitz, onde a densidade é constante nessa esfera e nula fora dela. Para o termo ε_c não existem formas explícitas.

O custo computacional do PBE é baixo e apresenta resultados de energias de ligação melhores que LDA. No entanto, uma das principais desvantagens do PBE é sua limitação em relação a descrição correta dos estados eletrônicos f altamente correlacionados. Matematicamente, isso ocorre porque as aproximações falham em cancelar completamente os termos de auto-interação, induzindo uma excessiva delocalização da densidade eletrônica, como consequência, observa-se erros nos cálculos de *band gap*[†].⁶⁶ Nesse trabalho, utilizamos as correções de Hubbard na forma rotacionalmente invariante⁶⁷ com um potencial efetivo U_{eff} de 4.5 eV aplicado aos orbitais f dos átomos de cério. Esse valor é adequado para óxidos de cério¹¹ e os orbitais corrigidos interagem com os outros orbitais (descritos pelo PBE). A grande vantagem desse tipo de correção é o baixo custo computacional, fácil implementação dentro dos códigos de DFT e similares a funcionais híbridos.^{68,69} A expressão então para a energia total com a correção de Hubbard assume a forma:⁷⁰

$$E_{\text{tot}}^{\text{DFT+U}}[\rho(\mathbf{r})] = E_{\text{el}}[\rho(\mathbf{r})] + E^{\text{Hubbard}}[\varphi_m^{l\sigma}] - E_{\text{dc}}[\varphi_m^{l\sigma}], \quad (2.33)$$

onde, o penúltimo termo na equação é a contribuição do termo de Hubbard para a energia total e, o último termo cancela a energia incluída pela DFT para os orbitais descritos pelo termo de Hubbard. Ambos os termos operam apenas sobre os orbitais $\varphi_m^{l\sigma}$, de momento magnético m , spin σ , e momento angular l .

2.4 Vienna Ab Initio Simulation Package

O VASP é um programa para cálculos de DFT baseado em ondas planas.⁷¹ O uso de ondas planas apresenta uma série de vantagens: é fácil mudar do espaço real, onde a energia potencial tem uma representação diagonal, para o espaço de momento, onde a energia cinética é diagonal; erros de superposição do conjunto de base (BSSE) são evitados e as forças podem ser calculadas a partir da energia de forma rápida via teorema de Hellmann–Feynman. As ondas planas podem ser descritas da seguinte forma:

$$\varphi_k(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.34)$$

$$\mathbf{G} = \nu_1 \mathbf{b}_1 + \nu_2 \mathbf{b}_2 + \nu_3 \mathbf{b}_3, \quad (2.35)$$

[†] O gap de energia, ou *band gap*, é a faixa de energia em um material onde nenhum estado eletrônico é permitido existir. É a diferença entre o maior (ocupado) e menor nível (desocupado) de energia. Esse intervalo determina as propriedades elétricas e ópticas dos materiais.

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}, \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}, \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}, \quad (2.36)$$

onde, os $C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}$ são os coeficientes de cada termo e que são determinados durante o processo autoconsistente, ν são números inteiros, \mathbf{b} são vetores de onda no espaço recíproco, \mathbf{G} é o vetor de rede no espaço recíproco e \mathbf{a} são vetores de rede no espaço real. Vale destacar que no processo autoconsistente em códigos modernos, como o VASP, utiliza-se de processos de mistura de densidade de carga e outras abordagens matemáticas para acelerar a convergência eletrônica e a velocidade de cálculo. No VASP, é necessário truncar as ondas planas em relação a um dado valor de energia cinética. Assim, em cada ponto \mathbf{k} , apenas vetores de ondas com energia cinética menor que a energia de corte (E_{cut}) são considerados.

$$E_{cut} \geq \frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2, \quad (2.37)$$

nesse sentido, a precisão do cálculo pode ser controlada por E_{cut} e o número de ondas planas depende tanto da célula unitária quanto dos pontos \mathbf{k} . A principal dificuldade no uso de ondas planas é descrever as rápidas oscilações em regiões mais próximas ao núcleo atômico com alta energia cinética, o que necessitaria de muitas ondas planas. Vários métodos foram propostos para resolver esse problema, por exemplo: (i) os métodos de pseudopotencial e (ii) ondas planas aumentadas. No primeiro, somente os elétrons de valência seriam incluídos na solução das equações de Kohn–Sham, enquanto os demais são representados por um potencial. O segundo método descreve os elétrons dividindo o átomo em duas regiões: dentro do caroço, usa-se uma expansão de onda parcial e para a região de valência funções envelope são usadas. A função envelope é expandida em ondas planas ou em algum outro conjunto de base conveniente. As expansões de função envelope e de onda parcial são então combinadas na região intersticial.⁷² As ondas planas aumentadas têm sido empregadas com sucesso e foram utilizadas nesse trabalho.

2.5 Dinâmica Molecular e Campo de Força

Em dinâmica molecular clássica, cada um dos N átomos é tratado como uma massa pontual e as equações de Newton são integradas para obter posições, velocidades, coeficientes de transporte, diagramas de fases, etc. A tarefa computacional é integrar:^{62,73}

$$m_i \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \sum_j \mathbf{F}_2(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j) + \sum_j \sum_k \mathbf{F}_3(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j, \mathbf{R}_k) + \dots, \quad (2.38)$$

$$\mathbf{F}_i = -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{R}_i}, \quad (2.39)$$

sendo, m_i é a massa do átomo i , \mathbf{R} são os vetores de posição, \mathbf{F}_2 e \mathbf{F}_3 são os vetores de força que descrevem interações de pares e de três corpos, respectivamente. Em cálculos de dinâmica molecular, um campo de força é necessário para descrever todas as interações ligadas e não ligadas:

$$U = U_{\text{ligação}} + U_{\text{ângulo}} + U_{\text{torção}} + U_{\text{cruzados}} + U_{\text{vdW}} + U_{\text{Coulomb}}, \quad (2.40)$$

onde $U_{\text{ligação}}$ é devido ao alongamento ou encurtamento de ligações, $U_{\text{ângulo}}$ contabilizam variações de ângulo das ligações e consequentes variações de energia, $U_{\text{torção}}$ é a rotação de ligações, U_{cruzados} são as interações entre esses 3 primeiros termos, U_{vdW} e U_{Coulomb} são interações de longo alcance entre átomos não ligados. A expressão analítica para cada potencial depende do campo de força escolhido. Utilizamos o campo de força do tipo Born⁷⁴ que tem sido utilizado com sucesso em estudos de CeO_2 .^{75,76} A 0 K, as interações $i - j$ podem ser descritos por:

$$U_{\text{tot}} = \sum_{\substack{i,j \\ R_{ij} < R_{\text{cut1}}}} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 R_{ij}} + \sum_{\substack{i,j \\ R_{ij} < R_{\text{cut2}}}} \left[A_{ij} e^{-R_{ij}/\rho_{ij}} - \frac{C_{ij}}{R_{ij}^6} \right], \quad (2.41)$$

onde R_{ij} refere-se a distância entre os átomos i e j , enquanto q_i e q_j são as cargas. ϵ_0 é a permissividade do vácuo, ρ_{ij} e A_{ij} são os parâmetros repulsivos de Buckingham, e C_{ij} é o parâmetro de dispersão de Buckingham para interações de pares, disponibilizados na Tabela 1. Átomos de Cério nos cálculos de MD foram considerados todos no estado de oxidação 4+.

Tabela 1 – Parâmetros de Coulomb e Buckingham utilizados nos cálculos de MD: ρ (Å), A (1×10^{-6} eV), e C ($\text{eV}\text{Å}^6$), sendo $M = \text{Ce, La}$. " ∞ " pode ser ajustado como sendo qualquer número grande sem impacto direto, portanto, $C = 0$ para interações $M-M$.

Interações	ρ_{ij}	A_{ij}	C_{ij}
$\text{Ce}^{4+} - \text{O}^{2-}$	0.3547	1809.68	20.40
$\text{La}^{3+} - \text{O}^{2-}$	0.3460	2088.79	23.25
$\text{O}^{2-} - \text{O}^{2-}$	0.2192	9547.96	32.00
$M - M'$	0	∞	0

Para integrar as equações de movimento, diferentes métodos foram propostos. Nesse trabalho, usamos o algoritmo de Verlet:⁷⁷

$$\mathbf{R}(t + \Delta t) = 2\mathbf{R}(t) - \mathbf{R}(t - \Delta t) + \mathbf{a}(t)\Delta t^2, \quad (2.42)$$

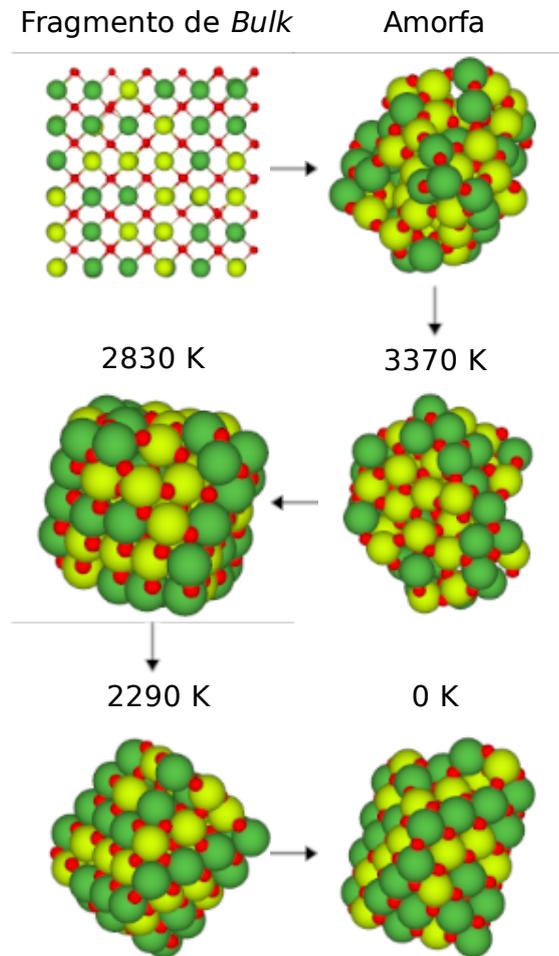
onde \mathbf{R} é a posição do átomo, t é o tempo e \mathbf{a} é a aceleração. Da mesma forma, as velocidades \mathbf{v} são obtidas:

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{R}(t + \Delta t) - \mathbf{R}(t - \Delta t)}{2\Delta t}. \quad (2.43)$$

2.6 Geração de Configurações de *Nanoclusters*

Para obter as configurações utilizamos o protocolo de síntese simulada⁷⁸ cujos cálculos foram realizados pelos membros do grupo *Quantum Theory of Nanomaterials* (QTNano), Mylena N. Santos e Tuanan C. Lourenço utilizando protocolo bastante similar ao disponível em outro trabalho do QTNano.³¹ Das metodologias de síntese experimentais descritas anteriormente, a síntese hidrotérmica é a que possui maior similaridade conceitual com a síntese simulada. No entanto, a síntese simulada que foi utilizada para obtenção das configurações nessa dissertação não possui relação direta com as metodologias experimentais citadas anteriormente, mas tem

Figura 3 – Morfologia das configurações da MD durante o protocolo de síntese simulada. Lima, verde e vermelho são Ce, La e O, respectivamente.



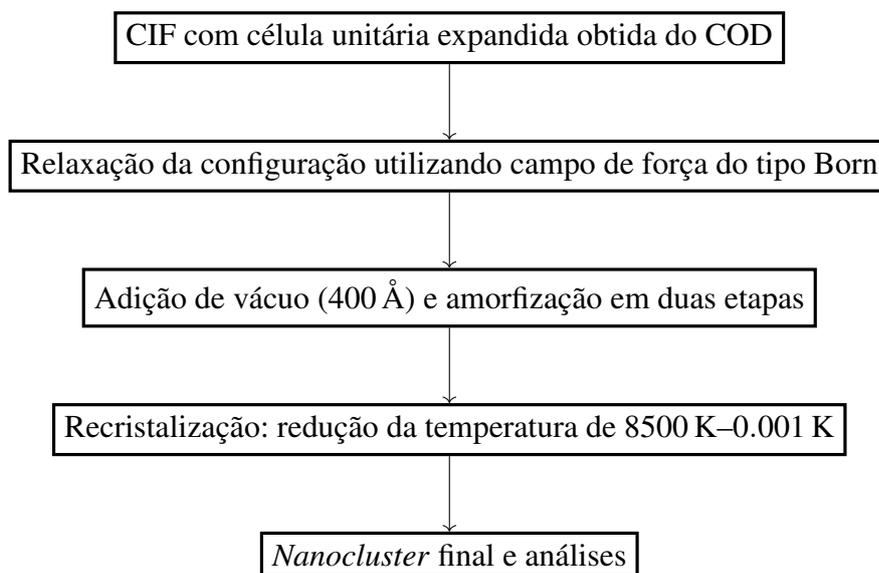
Fonte: Autoria própria.

como principal vantagem a possibilidade de explorar o comportamento de propriedades como uma função da temperatura.

Utilizamos o campo de força parametrizado por Grimes e colaboradores.⁷⁴ As configurações iniciais foram construídas com o arquivo de informações cristalográficas da estrutura fluorita do CeO_2 obtido do *Crystallography Open Database* (COD) e com o programa AtomsK.^{79,80} Para o óxido misto e o La_2O_3 , átomos aleatórios de Ce^{4+} , na estrutura fluorita, foram substituídos por La^{3+} . Todas as simulações foram realizadas no pacote LAMMPS (do inglês, *Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*) versão March/2020⁸¹ com *time step*[‡] de 1 fs e a implementação padrão do algoritmo de Verlet para o *ensemble* canônico NVT. R_{cut} de 50 Å foi utilizado e para as cargas atômicas, $q_{\text{Ce}^{4+}} = 4.0$, $q_{\text{La}^{3+}} = 3.0$ e $q_{\text{O}^{2-}} = -2.0$. Caixas de simulação cúbicas de 400 Å foram utilizadas, ou seja, quarenta vezes maiores que os *nanoclusters*. As configurações atômicas e energias foram salvas a cada 10000 e 1000 *timesteps*, respectivamente.

[‡] O *time step* é o intervalo de tempo em que a simulação de dinâmica molecular calcula as posições e velocidades das partículas no sistema. É um parâmetro fundamental para a precisão, estabilidade e eficiência da simulação.

Figura 4 – Processo de síntese simulada na dinâmica molecular. CIF é o arquivo de informações cristalográficas.



Fonte: Autoria própria.

As Figuras 3 e 4 mostram a morfologia das configurações e o processo de síntese simulada.

Do ponto de vista físico-químico, o conceito de amorfização é um desafio computacional para sistemas de tamanho finito, como partículas de óxidos. É necessário implementar ferramentas computacionais adicionais como paredes de Lennard–Jones[§] para evitar a movimentação dos átomos entre as caixas de simulação e então obter configurações de óxidos confiáveis.⁸¹ Utilizamos o protocolo de MD de amorfização e recristalização como empregado anteriormente em nosso grupo e por outros autores.^{31,78} A etapa de amorfização é dividida em dois blocos diferentes e temperaturas altas foram utilizadas para garantir que o *nanocluster* final não possuiria relação com o arquivo CIF inicial.⁷⁸ Os seguintes passos compõem o primeiro bloco de amorfização:

- Simulação NVT de 1 ns a uma temperatura constante de 10 500 K para todas as caixas de simulação;
- 1 ns de simulação NVT de 10 500–5500 K;
- Simulação NVT a 5500 K por 4 ns (estendida quando necessário até ter todos os átomos nucleados);

[§] Paredes em MD são usadas para limitar o movimento das partículas, ou seja, trata-se de uma condição de contorno. No caso das paredes de Lennard–Jones, a barreira gerada é dita suave, pois gera forças apenas na direção normal.⁸¹ As interações entre as partículas e a parede são descritas pela expressão $E = \epsilon \left[\frac{2}{15} \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$, onde r é a distância da partícula até a parede e para a interação ocorrer essa distância precisa ser menor que um raio de corte r_{cut} . σ , ϵ e r_{cut} de 1.0 Å, 5.0 eV Å⁻² and 5.0 Å foram usados.

- 12–6 paredes de Lennard–Jones foram adicionadas quando necessário para evitar a evaporação de átomos nas simulações devido à alta energia cinética.

O segundo bloco de amorfização usa os seguintes passos:

- 12–6 paredes de Lennard–Jones foram removidas e os *nanoclusters* foram mantidos no centro das caixas de simulação, com seu momento angular e linear definido como zero a cada 500 passos de tempo;
- Simulação NVT de 8500–5500 K por 1 ns para garantir a amorfização;
- Simulação NVT a 5500 K por 4 ns.

É importante ter em mente que esses parâmetros de MD para o protocolo de amorfização e recristalização dependem do tamanho da partícula, e portanto, não devem ser aplicados para qualquer tamanho sem cuidadosos testes computacionais. Um exemplo da recristalização para *nanoclusters* com tamanhos menores que 108 cátions é apresentado a seguir:

- Para simulações acima da região de ponto de fusão, foi utilizado uma pequena rampa de temperatura (Δ_{Temp}): de 5500–1500 K, a temperatura diminuiu 10 K ns^{-1} em uma simulação de 1 ns e foi mantida constante por mais 1 ns;
- Em torno do ponto de fusão, de 1500–500 K, um Δ_{Temp} de 50 K ns^{-1} foi utilizado durante 1 ns;
- Após o ponto de fusão, um Δ_{Temp} maior foi utilizado porque os *nanoclusters* não apresentaram mudanças significativas na morfologia. De 500–0.001 K, as temperaturas diminuíram 100 K ns^{-1} . O tempo total da simulação foi de 850 ns.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse capítulo respondemos às questões estabelecidas pelos objetivos. Discutimos algumas propriedades estruturais, comparando as configurações da Dinâmica Molecular (MD), configurações otimizadas com o mesmo campo de força da dinâmica molecular (OptFF) e configurações otimizadas via teoria do funcional da densidade (DFT). Em seguida, estudamos as questões energéticas e eletrônicas nas configurações nesses três grupos. Portanto, a discussão está concentrada em: morfologia, efeitos da temperatura nas propriedades do sistema nas configurações obtidas da MD, comparação entre MD, OptFF e DFT. Resultados complementares estão disponíveis nos Apêndices.

3.1 Seleção de Configurações para *Nanoclusters*

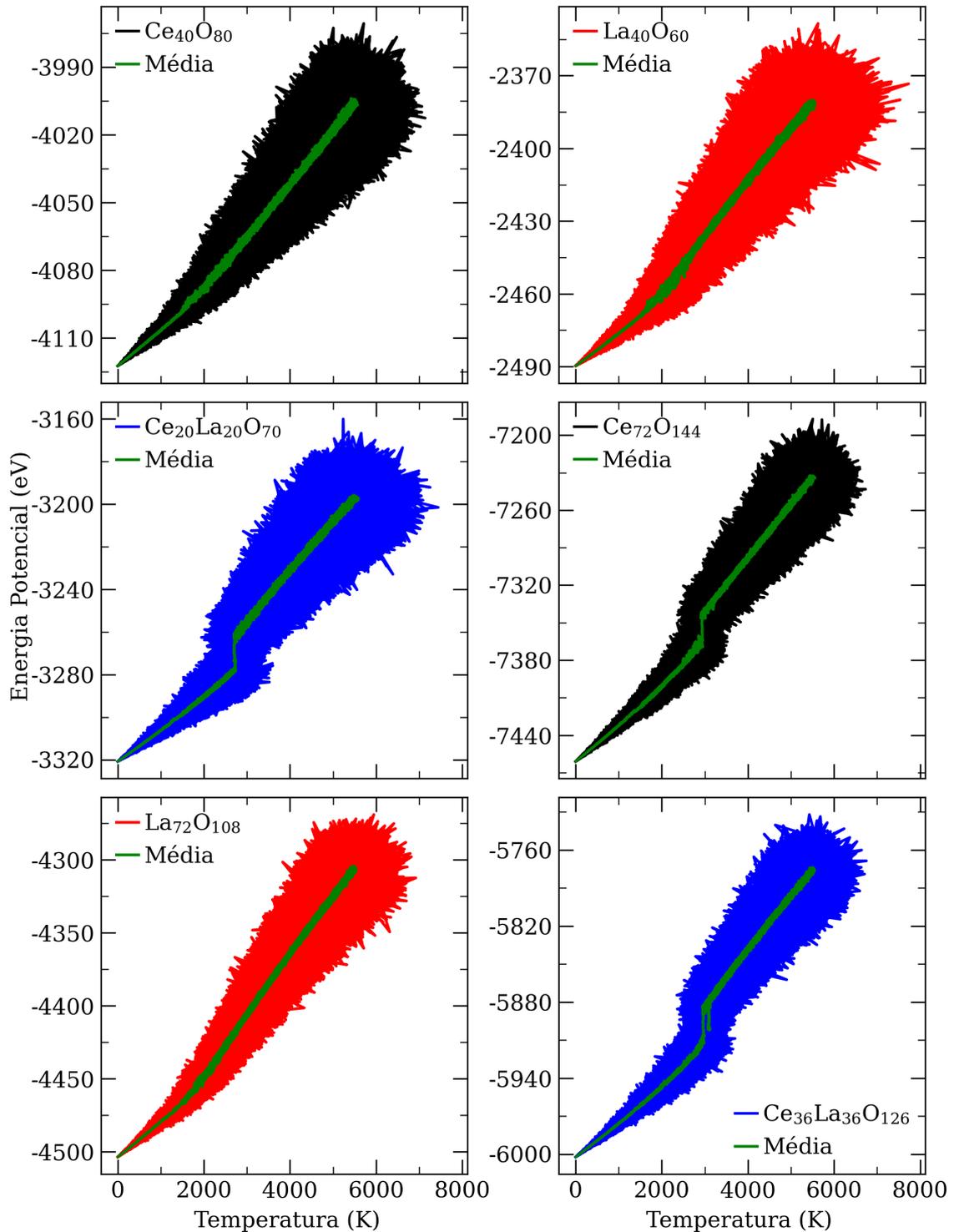
A síntese simulada gera, como arquivos de saída, milhares de configurações. A Figura 5 mostra todas as configurações geradas pela MD e a temperatura de transição de fase (líquido ou mais amorfo para sólido ou menos amorfo), como indicada pela descontinuidade na curva de energia potencial. O algoritmo *k-means* foi utilizado para selecionar 11 configurações de cada uma das seis composições estudadas ($\text{Ce}_{40}\text{O}_{80}$, $\text{La}_{40}\text{O}_{60}$, $\text{Ce}_{20}\text{La}_{20}\text{O}_{70}$, $\text{Ce}_{72}\text{O}_{144}$, $\text{La}_{72}\text{O}_{108}$ e $\text{Ce}_{36}\text{La}_{36}\text{O}_{126}$), totalizando 66 configurações. O mesmo número de estruturas foi selecionado antes e após a transição de fase com o objetivo de reduzir o número de configurações estudadas e tornar os resultados estatisticamente significativos.

O algoritmo *k-means* é uma técnica de análise de dados do tipo não supervisionado, significando que os dados de entrada não têm categorização prévia. O algoritmo divide os dados em K grupos, inicialmente definidos de forma aleatória. Cada ponto do conjunto de dados é atribuído a um grupo baseado na proximidade com o centroide. Os centroides são recalculados, de forma iterativa, para que ocupem o centro de cada grupo formado e os pontos são reclassificados, de acordo com a nova posição dos centroides. Quando a posição dos centroides e dos pontos para de variar, o processo é finalizado. Matematicamente, busca-se a minimização da seguinte função objetiva, ou seja, minimizar o erro quadrático sobre todos os K grupos formados:⁸²

$$J(C) = \sum_{k=1}^K \sum_{x_i \in c_k} \|x_i - \mu_k\|^2, \quad (3.1)$$

onde, $X = \{x_i\}$ é conjunto com todos os pontos d -dimensionais do problema em questão para serem agrupados em $C = \{c_k\}$ e μ_k é a média do *cluster* ou grupo c_k .

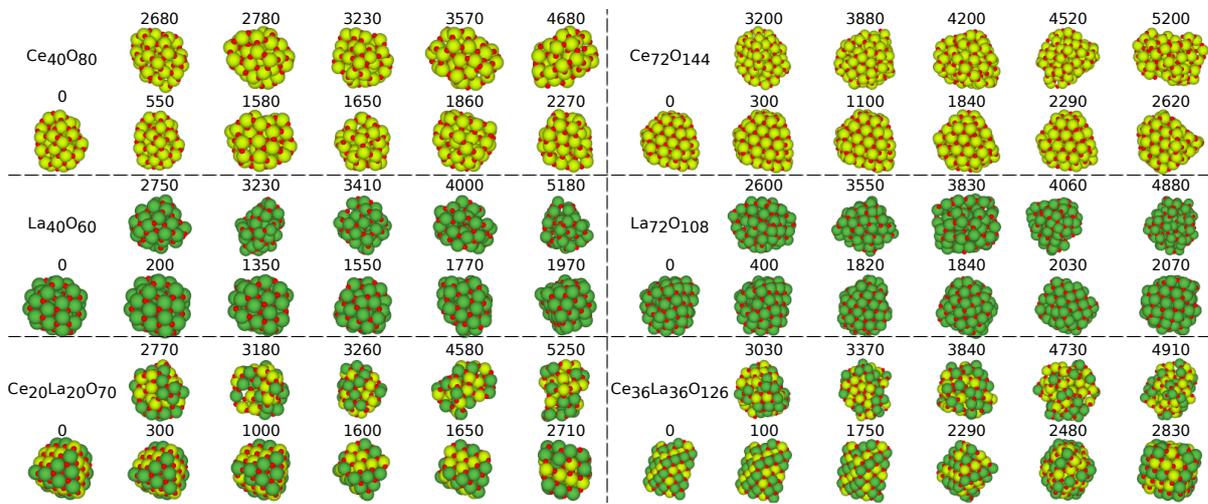
Figura 5 – Energia potencial em função da temperatura para as configurações da dinâmica molecular. As simulações foram realizadas com *time step* de 1 fs. 200 *data points* foram usados no cálculo das médias móveis para evidenciar a descontinuidade na curva de energia potencial.



Fonte: Autoria própria.

A menor distância euclidiana do autovetor da matriz de Coulomb define o grupo ao qual cada configuração pertence. A partir dos grupos formados pelo algoritmo deve-se selecionar a

Figura 6 – Análise morfológica das configurações da MD. As temperaturas em Kelvin (K) são indicadas acima de cada estrutura. Lima = Ce, verde = La, vermelho = O. Os *labels* em cada *subplot* são as temperaturas em Kelvin.



Fonte: Autoria própria.

mais representativa para cada grupo, ou seja, a configuração mais próxima do centro. Utilizamos apenas coordenadas atômicas como arquivo de entrada para o algoritmo, sem fornecer dados energéticos. Na MD, as configurações de menor energia são as de menor temperatura, o que introduziria um viés. A matriz de Coulomb representa moléculas através da repulsão entre os núcleos em pares nos elementos fora da diagonal principal, enquanto a diagonal principal é um ajuste polinomial da carga nuclear. Essa matriz é $n \times n$, onde n é o número de átomos e as entradas da matriz de Coulomb, C_{ij} , são calculadas usando a Equação:

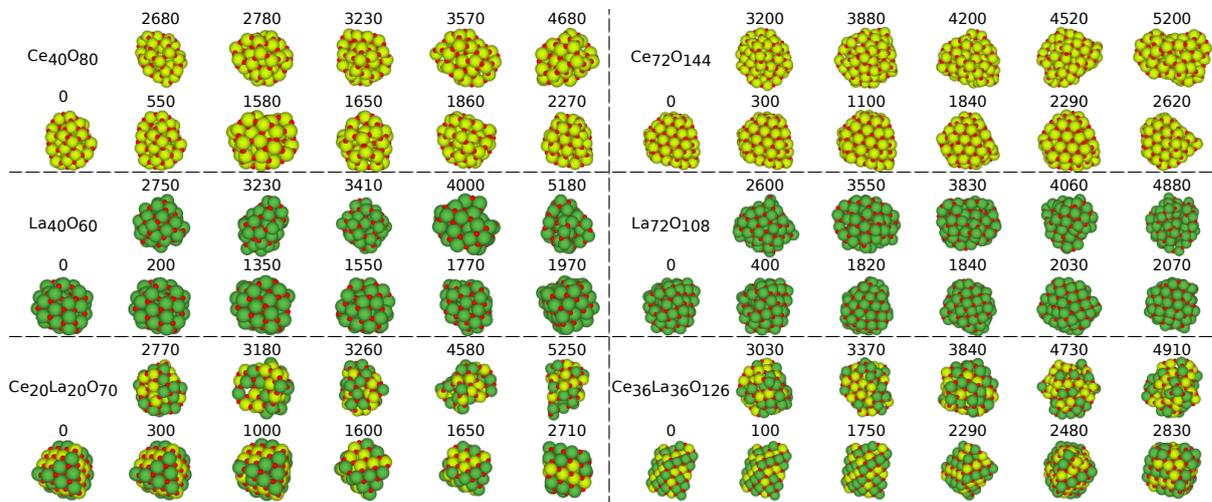
$$C_{ij} = \begin{cases} 0.5Z_i^{2.4}, & i = j \\ \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|}, & i \neq j \end{cases} \quad (3.2)$$

onde Z_i denota a carga nuclear e \mathbf{R}_i e \mathbf{R}_j a posição tridimensional do átomo em coordenadas cartesianas. A matriz de Coulomb é variante frente permutação de átomos e como resultado várias representações podem ser obtidas. Por outro lado, esse tipo de representação é invariante frente a rotação e translação da configuração.⁸³

3.2 Morfologia dos *Nanoclusters*

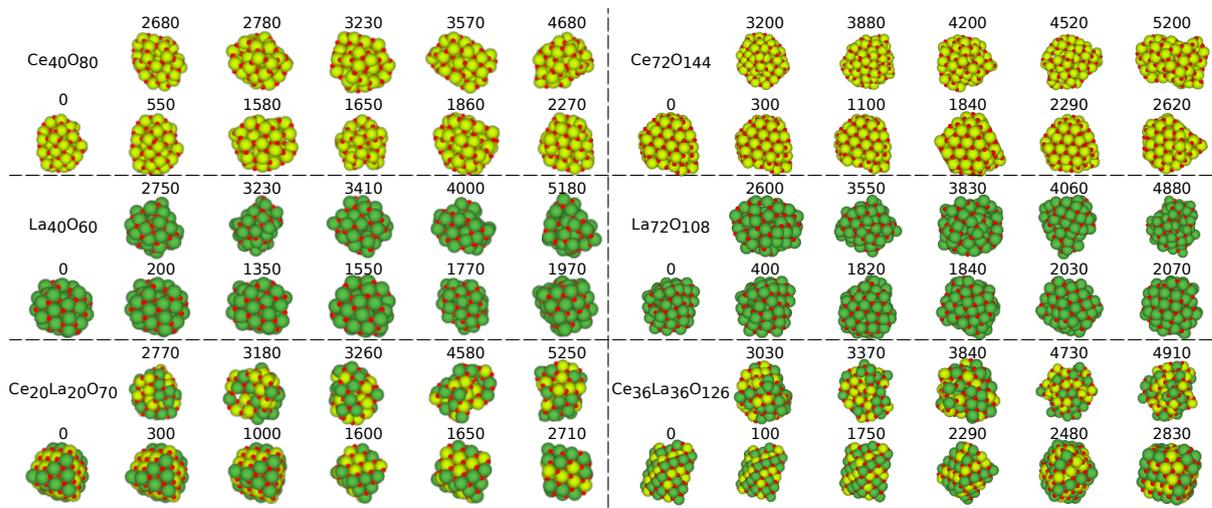
A morfologia de um *nanocluster* se refere à sua forma geométrica, configuração e arranjo dos átomos. A morfologia é determinada por fatores como o número e tipo de átomos presentes e a energia de ligação entre eles.⁸⁴ Diferentes morfologias de *nanoclusters* podem ter propriedades físico-químicas distintas. Na área de catálise, por exemplo, terminações de superfície e defeitos impactam as interações com outras moléculas. Investigamos a morfologia em função da temperatura e de diferentes técnicas de otimização estrutural. A análise morfológica foi realizada nos 6 conjuntos de configurações, totalizando 66 configurações para MD, 66 para OptFF e 66 para DFT. As configurações selecionadas estão nas Figuras 6–8.

Figura 7 – Análise morfológica das configurações otimizadas via campo de força (OptFF). As temperaturas em Kelvin (K) são indicadas acima de cada estrutura. Lima = Ce, verde = La, vermelho = O. Os *labels* em cada *subplot* são as temperaturas em Kelvin.



Fonte: Autoria própria.

Figura 8 – Análise morfológica das configurações da DFT. As temperaturas em Kelvin (K) são indicadas acima de cada estrutura. Lima = Ce, verde = La, vermelho = O.



Fonte: Autoria própria.

Para as configurações da MD, os efeitos de temperatura são evidentes e configurações em temperaturas acima da transição de fase (T_c) possuem buracos e estrutura menos compacta. Isso pode ser observado para ambos os tamanhos, i.e., 40 e 72 cátions. As configurações $Ce_{36}La_{36}O_{126}$ e $Ce_{20}La_{20}O_{70}$ apresentam morfologias com planos definidos e configurações cúbicas abaixo da T_c e configurações globulares após a T_c . Os planos definidos desaparecem de forma gradual a partir de 1000 K. Resultados similares estão disponíveis na literatura experimental para configurações com raios entre 30–60 Å, ou seja, tamanho maiores aos encontrados em nossa pesquisa, mas na escala nanométrica.⁸⁵

Para auxiliar na análise morfológica, calculamos a distância média quadrática (*Root Mean*

Tabela 2 – Distância quadrática média (*RMSD*) calculada para configurações de maior temperatura antes e após otimização pela DFT.

Cluster	Temperatura (K)	<i>RMSD</i>
Ce ₄₀ O ₈₀	4680	0.681
	0	0.403
La ₄₀ O ₆₀	5180	1.147
	0	0.560
Ce ₂₀ La ₂₀ O ₇₀	5250	1.003
	0	0.248
Ce ₇₂ O ₁₄₄	5200	0.907
	0	0.289
La ₇₂ O ₁₀₈	4880	1.300
	0	0.225
Ce ₃₆ La ₃₆ O ₁₂₆	4910	1.070
	0	0.185

Square Deviation—RMSD)⁸⁶ para quantificar a similaridade entre duas ou mais configurações antes e após a otimização. A *RMSD* mede a magnitude média das diferenças entre as posições dos átomos em duas configurações. Valores próximos de zero significam que as configurações são similares. A melhor superposição é obtida minimizando-se:

$$d^2 = \sum_{i=1}^N [(x_2^i - x_1^i) + (y_2^i - y_1^i) + (z_2^i - z_1^i)], \quad (3.3)$$

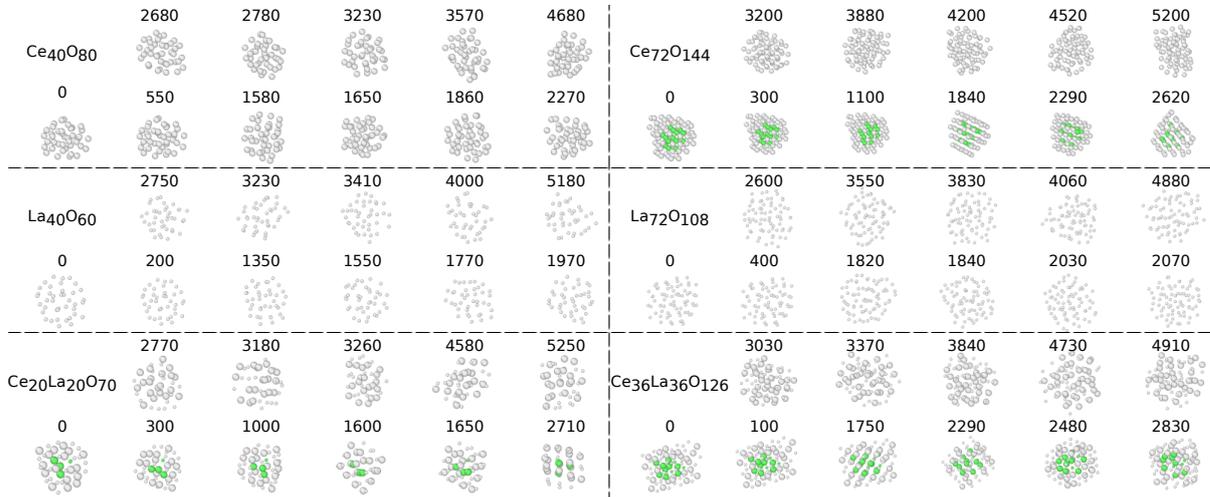
onde, x , y e z representam as coordenadas cartesianas das configurações.

Os dados de *RMSD* (Tabela 2) mostram grande similaridades antes e após otimização para configurações em 0 K mas acima da T_c , os valores de *RMSD* aumentam. Comparando os resultados para as configurações MD, OptFF e DFT nas Figuras 6–8, observamos tendência de rearranjo de átomos de O e remoção de buracos após otimização para configurações acima da T_c . Para as configurações La₇₂O₁₀₈, La₄₀O₆₀ e Ce₄₀O₈₀ observamos diferenças morfológicas principalmente analisando as configurações nos extremos, ou seja, 0 K e em temperaturas superiores a 5000 K. Isso era esperado porque os gráficos da Figura 5 mostram indefinição na T_c . Para La₂O₃, outros autores (em *nanoclusters* maiores) atribuem essa observação a uma transição de fase bastante suave para esses materiais.³¹ Esses resultados indicam uma boa descrição dos *nanoclusters* pelo campo de força na MD para configurações em temperaturas menores.

3.3 Análise de Vizinhos Comuns

Essa análise identifica domínios cristalinos existentes nos *nanoclusters* para avaliar os efeitos de temperatura no ordenamento local. Utilizamos a versão adaptativa (a-cna, do inglês *adaptative common neighbor analysis*) implementado no programa *Visualization and Analysis of Atomistic Simulation* (OVITO).⁸⁷ O algoritmo classifica os átomos em um dos sistemas cristalinos, por exemplo, cúbico de face centrada (FCC). Para isso, algumas etapas

Figura 9 – Ordenamento cristalino na região do caroço dos *nanoclusters* via análise de vizinhos comuns para as configurações da DFT. Átomos em verde representam estrutura cristalina do tipo FCC. Para essa análise ânions são removidos e átomos de Ce são mostrados com raio maior que La. As temperaturas em Kelvin são indicadas acima de cada configuração.



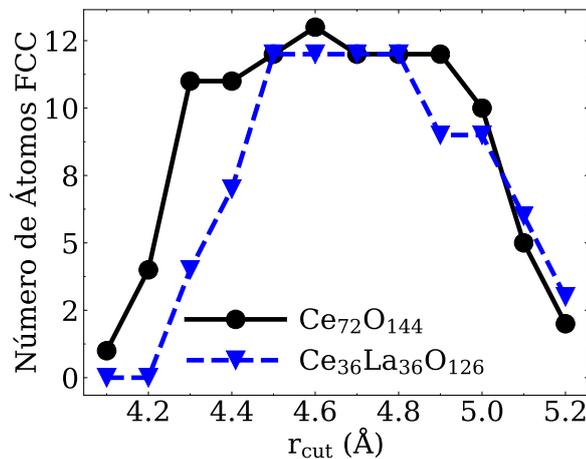
Fonte: Autoria própria.

são necessárias: (i) Dado um átomo central a ser analisado, uma lista de N_{max} vizinhos mais próximos é gerada. Para configurações FCC, por exemplo, $N_{max} = 12$. (ii) A distância média entre esses 12 vizinhos fornece r_{cut}^{local} .

$$r_{cut}^{local}(FCC) = 0,1006 \sum_{j=1}^{12} |R_j|, \quad (3.4)$$

onde R_j é a distância em relação ao átomo central e o sobrescrito local indica que o raio de corte é específico para cada átomo na estrutura. (iii) Dois átomos estão ligados se estiverem dentro

Figura 10 – Número de átomos em configuração FCC em função de r_{cut} para análise de vizinhos comuns convencional (raio de corte fixo) em 0 K.



Fonte: Autoria própria.

de $r_{\text{cut}}^{\text{local}}$. (iv) Uma vez que $r_{\text{cut}}^{\text{local}}$ é definido, um número tripleto (n_{cn} , n_b , n_{lcb}) é comparado com uma estrutura FCC de referência. (v) n_{cn} é o número de vizinhos compartilhados entre o átomo central e qualquer um de seus vizinhos, (vi) n_b é o número de ligações compartilhadas entre os vizinhos de qualquer par de átomos e (vii) n_{lcb} é o número de ligações que formam uma cadeia conectando os vizinhos comuns. (viii) O sistema FCC possui tripleto (421) e se o tripleto não coincidir com o valor esperado para a configuração FCC, então o algoritmo testa outras alternativas, e.g., cúbico de corpo centrado.

Os *nanoclusters* $\text{Ce}_{36}\text{La}_{36}\text{O}_{126}$, $\text{Ce}_{20}\text{La}_{20}\text{O}_{70}$ e $\text{Ce}_{72}\text{O}_{144}$ apresentaram estrutura FCC no caroço para as estruturas MD, OptFF e DFT, como esperado por resultados anteriores da literatura.³¹ A otimização local da DFT e OptFF não altera os domínios cristalinos do caroço, sendo assim, a existência de domínios FCC depende apenas da configuração inicial da MD. A Figura 9 mostra que a temperatura desfavorece a presença de domínios cristalinos. O sistema $\text{Ce}_{40}\text{O}_{80}$ não apresentou domínios FCC mesmo quando as simulações de MD foram realizadas com tempo de 2000 ns. Por que o $\text{Ce}_{20}\text{La}_{20}\text{O}_{70}$ tem domínios cristalinos, mas $\text{Ce}_{40}\text{O}_{80}$ não? (i) átomos de La preferem a superfície, o que aumenta o número de ligações Ce–O no caroço. (ii) Átomos de Ce passam a ter menor grau de liberdade e aumento das distâncias de ligação. (iii) O efeito final é maior regularidade das distâncias entre os cátions no caroço dos *nanoclusters*, o que leva ao ordenamento FCC. Na seção 3.6 essa hipótese é comprovada com vários átomos possuindo o mesmo valor de coordenação, o que é um indicativo de um sistema mais regular. O aumento das distâncias de ligação Ce–O também é conhecido de outros trabalhos⁸⁸ e ocorre sempre que há a adição de metais trivalentes em configurações contendo cério. Para o efeito ocorrer, a razão $\frac{\text{Ce}}{\text{La}}$ deve ser menor que 70 %, ou seja, dentro dos limites desse trabalho. De forma complementar, a Figura 10 mostra que a configuração FCC predomina nos *nanoclusters* e foi observada para valores de $4.1 \text{ \AA} > r_{\text{cut}} > 5.1 \text{ \AA}$, ou seja, mesmo variando r_{cut} , não foram observados outros tipos de domínios cristalinos.

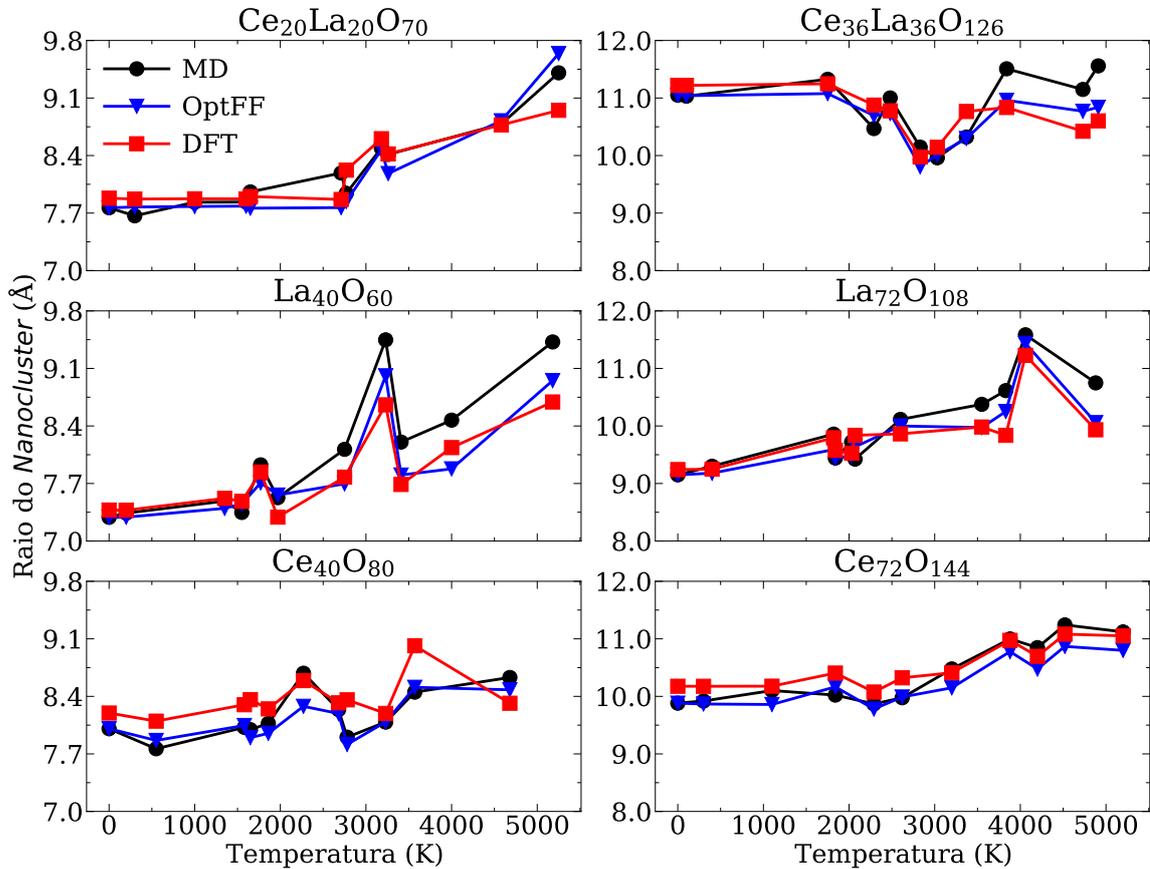
3.4 Raio dos *Nanoclusters*

O raio das configurações busca compreender o efeito da temperatura no tamanho da estrutura. Usamos um algoritmo desenvolvido pelo grupo QTNano implementado na linguagem *python*. O raio médio de um sistema não esférico é calculado pela média aritmética entre a maior distância entre o centro geométrico e a superfície da partícula (R_1) e a maior distância entre dois átomos da superfície (D) (Equação 3.5):

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

Os raios oscilam próximo a transição de fase, conforme a Figura 11, especialmente para o sistema $\text{Ce}_{36}\text{La}_{36}\text{O}_{126}$. Esse comportamento ocorre devido à mudança da morfologia dos *nanoclusters* de configurações mais cúbicas (raio médio maior) para configurações mais globulares (raio médio menor). As configurações da OptFF e DFT possuem raios menores quando comparados com MD devido a remoção de buracos nas configurações, como pode ser

Figura 11 – Raio das *nanoclusters*. MD = configurações da dinâmica molecular obtidas via síntese simulada, OptFF = configurações otimizadas via mecânica molecular usando o mesmo campo de força da síntese simulada, DFT = configurações otimizadas com a teoria do funcional da densidade.



Fonte: Autoria própria.

comprovado pela inspeção morfológica no programa OVITO. Wang e colaboradores também mostraram que para *nanoclusters* $\text{Ce}_2\text{La}_2\text{O}_7$ com tamanhos entre 100–150 Å, o raio aumenta com o aumento de temperatura devido a formação de vacâncias.³⁶

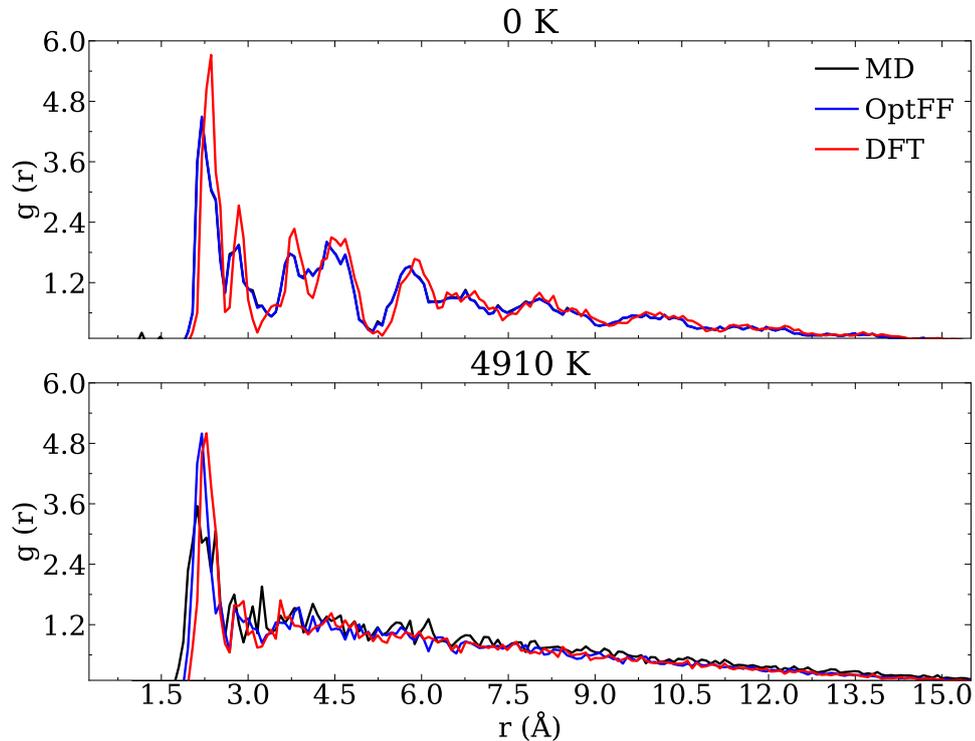
3.5 Funções de Distribuição Radial

Utilizamos essa análise para verificar regularidades estruturais em diferentes temperaturas e investigar quantitativamente a distribuição de espécies químicas. As funções de distribuição radial (*RDF*) são calculadas a partir da quantidade de átomos dentro de uma distância entre r e $r + dr$.

$$g_{ab}(r) = \frac{V}{N_a N_b} \sum_{i=1}^{N_a} \sum_{j=i+1}^{N_b} \langle \langle \delta(r - |\mathbf{R}_i(t) - \mathbf{R}_j(t)|) \rangle \rangle, \quad (3.6)$$

onde V é o tamanho da caixa, N e R_{ij} são o número e distância entre partículas, e δ é a função delta de Dirac usada para modelar os picos (comportamento de pulso) característicos dessa propriedade, especialmente quando se considera cristais. Para facilitar a comparação entre diferentes configurações, o termo $\frac{V}{N_a N_b}$ foi ajustado para 1.

Figura 12 – Funções de distribuição radial total para $\text{Ce}_{36}\text{La}_{36}\text{O}_{126}$ para as configurações MD, OptFF e DFT. Os *labels* em cada *subplot* são as temperaturas em Kelvin.



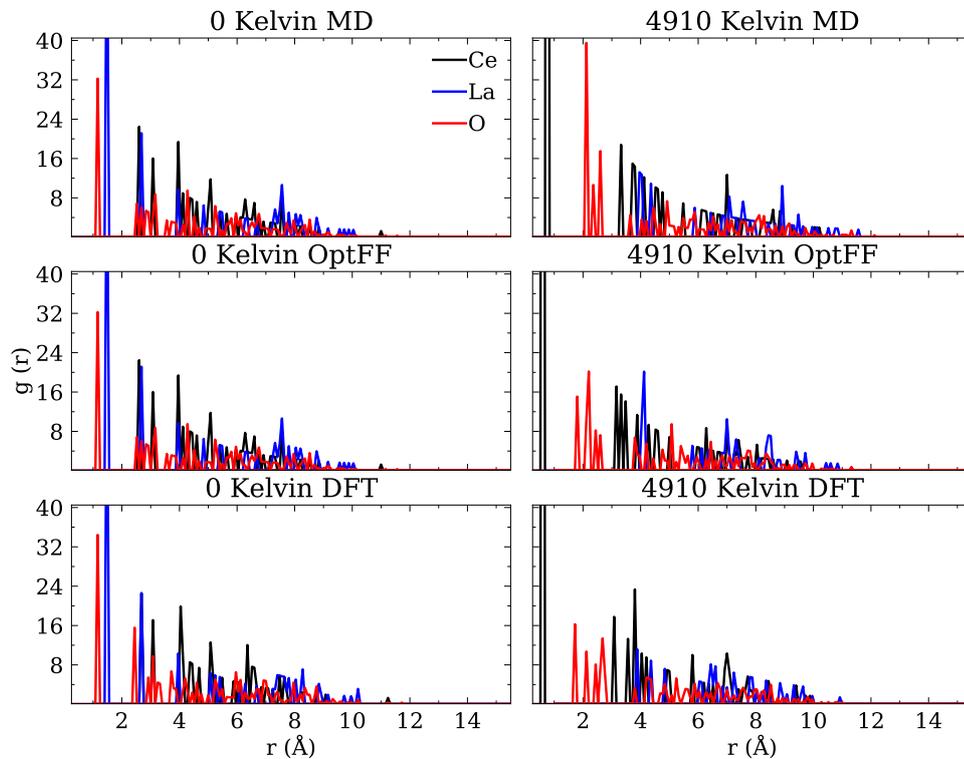
Fonte: Autoria própria.

A Figura 12 mostra que configurações em 0 K apresentam picos mais intensos em torno de 2.5 Å e após essa região há presença de vários picos. Para configurações em 4910 K, a altura de pico é menor em 2.5 Å e, após essa região não se observa picos, apenas uma curva contínua. Nessa análise, picos indicam maior regularidade estrutural, ou seja, comportamento similar a um cristal. Configurações de menor temperatura são mais organizadas. Esse efeito é menos evidente para estruturas otimizadas (OptFF e DFT).

A Figura 13 mostra as *RDF* parciais calculadas em relação ao centro geométrico. Essa análise permite identificar preferências de localização das espécies químicas, e.g., no caroço ou na superfície dos *nanoclusters*. Para a realização dessa análise, um átomo extra é colocado no centro geométrico da estrutura e as *RDF* são calculadas a partir desse átomo de referência. Configurações com ordenamento cristalino FCC tem distribuição mais homogênea, ou seja, picos com alturas similares. Os picos próximos a 0 Å são artefatos da análise que surgem porque a função delta de Dirac tende ao infinito nessa região*. Nossos resultados mostram que os átomos de Ce e La preferem o caroço das *nanoclusters* e sítios de superfície, respectivamente. Os O estão distribuídos uniformemente devido ao tamanho menor e consequentemente maior mobilidade dos ânions.²⁶

* Um artefato é um resultado que surge devido às características intrínsecas do método. Por exemplo, em espectroscopia de ressonância magnética nuclear, o desvio químico devido a efeitos magnéticos locais pode levar à presença de sinais adicionais nos espectros que não estão relacionados a amostra.⁸⁹

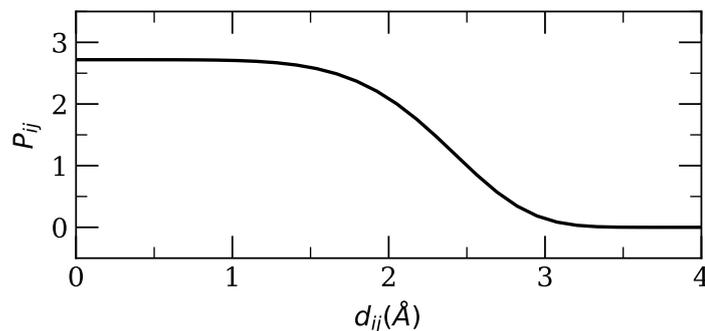
Figura 13 – Funções de distribuição radial parcial calculadas em relação ao centro geométrico para $\text{Ce}_{36}\text{La}_{36}\text{O}_{126}$ para as configurações MD, OptFF e DFT. Os *labels* em cada *subplot* são as temperaturas em Kelvin.



Fonte: Autoria própria.

3.6 Coordenação e Comprimentos de Ligação

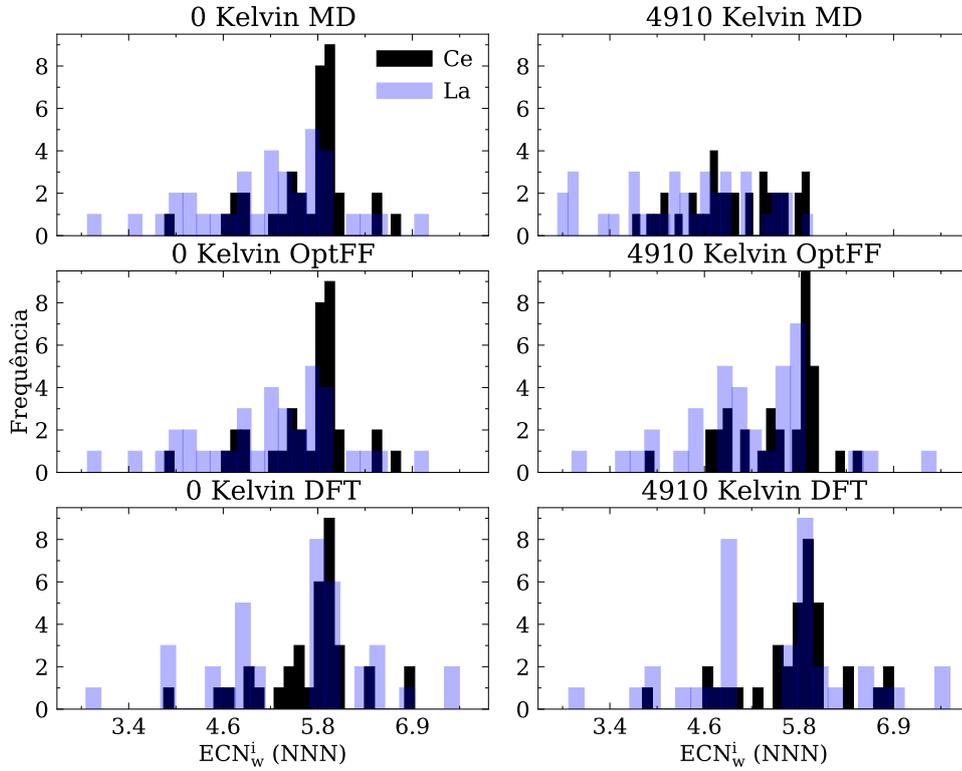
Figura 14 – Gráfico da função peso utilizada no cálculo do número de coordenação efetiva. d_{av}^i foi fixado em 2.5 Å.



Fonte: Autoria própria.

O algoritmo número de coordenação efetiva (*ECN*), desenvolvido por Da Silva (2011),⁹⁰ permite compreender os efeitos de temperatura e otimização nas coordenações e comprimentos de ligação. No *ECN*, cada ligação possui um peso a depender de seu comprimento, sendo assim,

Figura 15 – Histograma do número de coordenação efetiva (ECN_w^i) para os cátions para a composição $Ce_{36}La_{36}O_{126}$ da MD, OptFF e DFT.



Fonte: Autoria própria.

pode-se definir a função peso na Equação 3.7:

$$P_{ij} = \exp \left[1 - \left(\frac{d_{ij}}{d_{av}^i} \right)^6 \right], \quad (3.7)$$

onde, d_{ij} é a distância entre os átomos i e j . O termo d_{av}^i representa a distância média para o átomo i e deve ser calculado de forma autoconsistente,

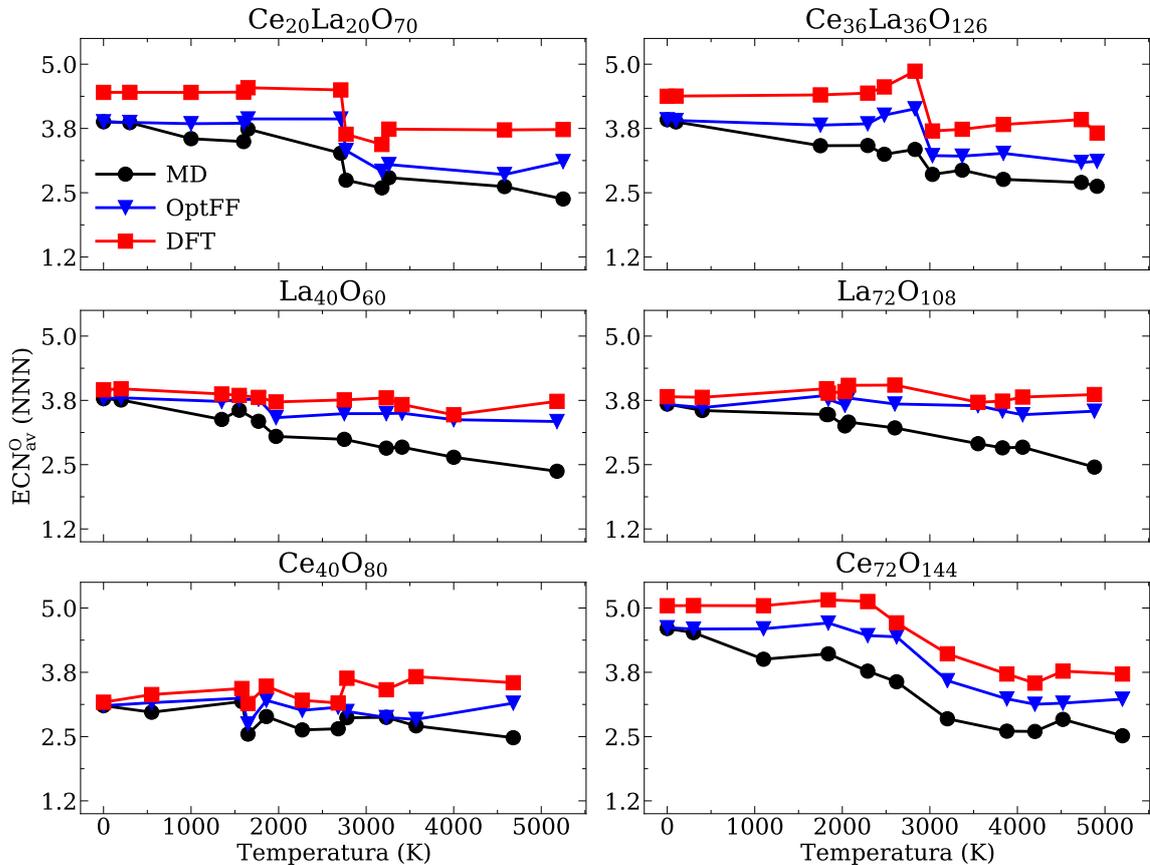
$$d_{av}^i = \frac{\sum_j d_{ij} \exp \left[1 - \left(\frac{d_{ij}}{d_{av}^i} \right)^6 \right]}{\sum_j \exp \left[1 - \left(\frac{d_{ij}}{d_{av}^i} \right)^6 \right]}. \quad (3.8)$$

Considerando i como o átomo em foco e j como qualquer outro átomo no sistema, d_{ij} como a distância entre os átomos i e j , e d_{av}^i como a distância média de ligação para o átomo i , a Equação 3.8 pode ser usada para calcular ECN_w^i :

$$ECN_w^i = \sum_j P_{ij}, \quad (3.9)$$

ou seja, para essa implementação matemática, átomos mais próximos e com menores distâncias de ligação contribuem mais. O expoente 6 nessa função é empírico e se aplica muito bem aos retículos de Bravais mais comuns. A distância mínima existente na configuração foi utilizada como valor inicial para d_{av}^i . A Figura 14 mostra o comportamento da função peso.

Figura 16 – Número de coordenação efetiva para os átomos de oxigênio (ECN_{av}^O) para as configurações da MD, OptFF e DFT.

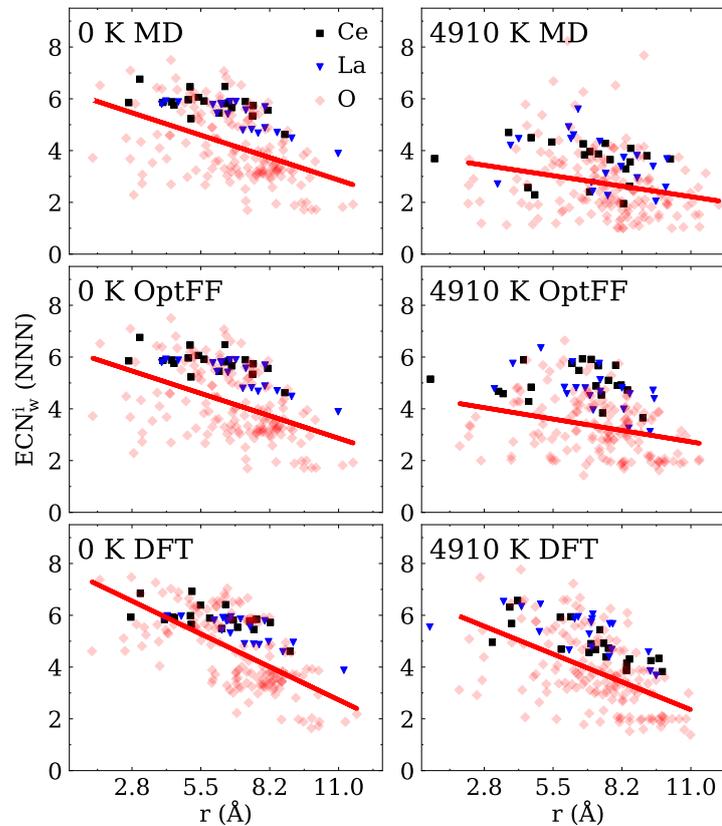


Fonte: Autoria própria.

As Figuras 15–17 mostram que acima da T_c ocorre distribuição difusa de d_w^i e ECN_w^i , enquanto que configurações em menores temperaturas apresentam picos concentrados em 5.8 \AA nos histogramas. Configurações otimizadas via DFT e OptFF apresentam picos deslocados para regiões mais coordenadas. Após otimização, esse comportamento difuso em temperaturas altas desaparece devido a remoção de buracos. O ECN_{av}^i diminui para esses sistemas na medida que os raios aumentam. Configurações com maior raio tem maior área superficial e mais átomos na superfície, ou seja, em ambientes menos coordenados. ECN_{av}^i e d_{av}^i são constante até a transição de fase, diminuem na T_c e voltam a ser constantes. Para OptFF e DFT, a T_c coincidem, indicando confiabilidade do campo de força utilizado.

Para entender a distribuição de espécies químicas e seus ambientes de coordenação, plotamos ECN_w^i em função da distância em relação ao centro geométrico, de acordo com a Figura 17. As configurações em temperaturas menores tem pontos distribuídos ao longo de linhas ou mesmo concentrados em certas regiões, indicando uma certa regularidade nos ambientes de coordenação dessas configurações. *Nanoclusters* em temperaturas altas possuem pontos distribuídos amplamente por todo o gráfico. Gráficos para as outras composições e para os comprimentos de ligação podem ser encontrados no Apêndice F.

Figura 17 – Correlação do número de coordenação efetiva (ECN_w^i) com a distância ao centro geométrico das *nanoclusters* $Ce_{36}La_{36}O_{126}$ para as configurações MD, OptFF e DFT. Os *labels* em cada *subplot* são as temperaturas em Kelvin.



Fonte: Autoria própria.

3.7 Difração de Raios-X

Essa análise permite investigar a existência de picos característicos da estrutura fluorita e também para validar a síntese simulada. No LAMMPS,⁸¹ a intensidade da difração I é calculada para N átomos como o produto do fator de estrutura $F(\mathbf{k})$ com o seu complexo conjugado:

$$I(\mathbf{k}) = F^*(\mathbf{k})F(\mathbf{k}), \quad (3.10)$$

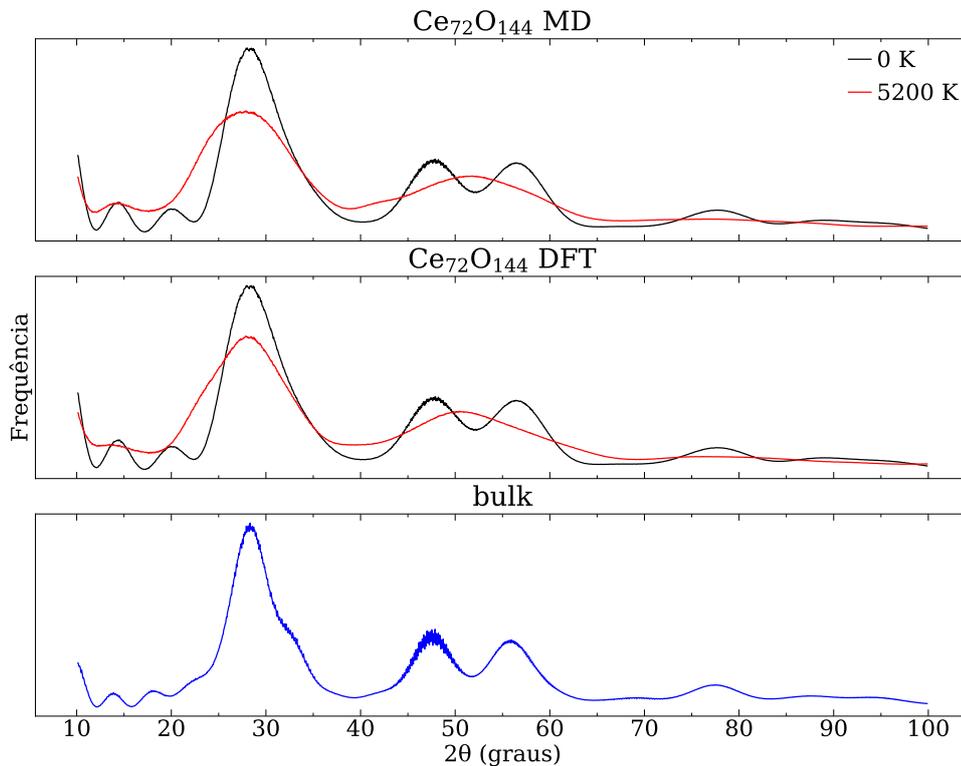
onde

$$F(\mathbf{k}) = \sum_{j=1}^N f_j \exp\{2\pi i \mathbf{k} \mathbf{R}_j\}, \quad (3.11)$$

onde f_j é o fator de espalhamento atômico, \mathbf{k} é a localização do pico no espaço recíproco, e \mathbf{R}_j é a posição atômica no espaço real.⁹¹ Com o auxílio de uma malha de alta resolução, picos de intensidade fortes são capturados. Foi utilizado um comprimento de onda de 1.54 Å e 5 *data points* foram utilizados no cálculo da média móvel para suavizar as curvas.

Os *nanoclusters* $Ce_{20}La_{20}O_{70}$, $Ce_{72}O_{144}$ e $Ce_{36}La_{36}O_{126}$ possuem estrutura fluorita de *bulks* análogos (Figura 18). A estrutura fluorita é caracterizada pelos picos em 28, 48 e 58°. Da literatura, sabe-se que *nanoclusters* maiores se aproximam da estrutura dos *bulks*⁴⁶ e é por

Figura 18 – Dados de difração de raios-X para as configurações $\text{Ce}_{72}\text{O}_{144}$ originárias da MD, DFT e dados de *bulk*.

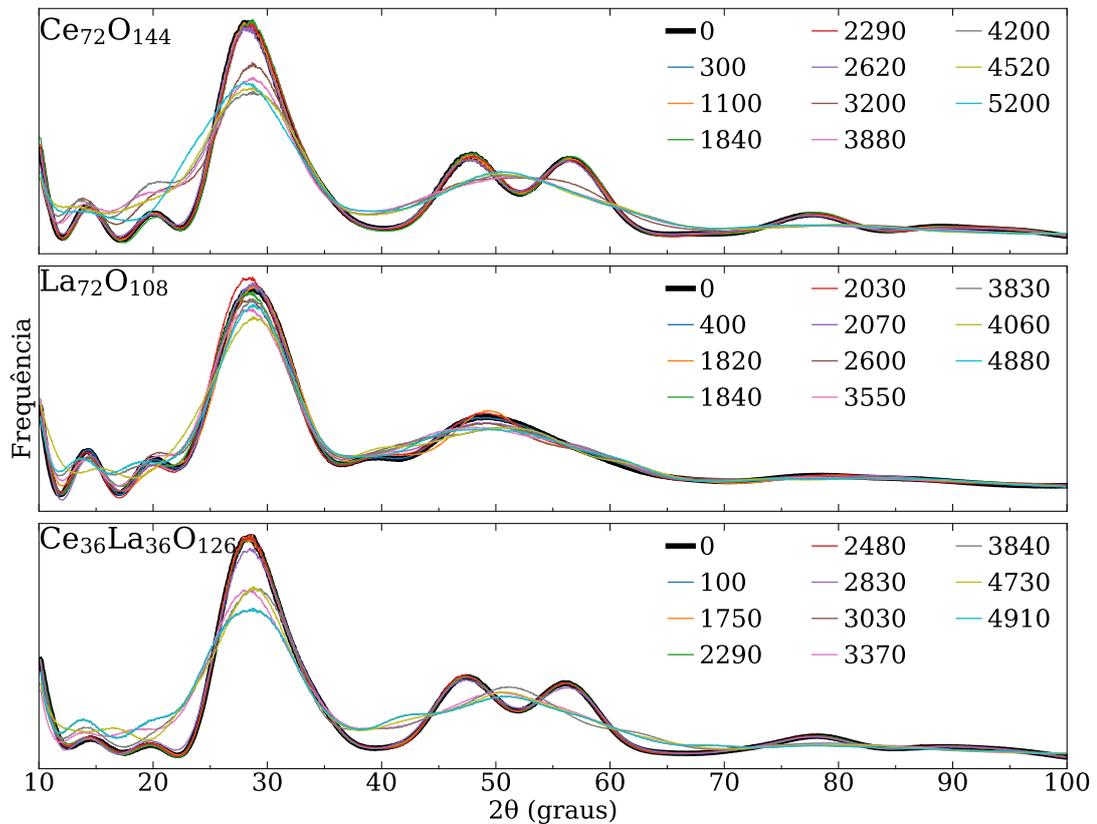


Fonte: Autoria própria.

isso que $\text{Ce}_{72}\text{O}_{144}$ e $\text{Ce}_{36}\text{La}_{36}\text{O}_{126}$ possuem estrutura fluorita. No caso do $\text{Ce}_{20}\text{La}_{20}\text{O}_{70}$, como discutido na seção 3.3, a presença de lantânio favorece o ordenamento cristalino. Para $\text{Ce}_{40}\text{O}_{80}$ e $\text{La}_{40}\text{O}_{60}$, o tamanho pequeno impossibilita a formação de estrutura cristalina.

A Figura 19 mostra os efeitos da temperatura na estrutura dos *nanoclusters*. Para ambos os tamanhos, a composição La_2O_3 tem gráficos muito similares, o que já era esperado, uma vez que a transição de fase nessa composição é pouco definida. O mesmo é observado para $\text{Ce}_{40}\text{O}_{80}$. Os sistemas $\text{Ce}_{20}\text{La}_{20}\text{O}_{70}$, $\text{Ce}_{72}\text{O}_{144}$ e $\text{Ce}_{36}\text{La}_{36}\text{O}_{126}$ mantêm a estrutura fluorita até a T_c e em temperaturas mais altas apresentam alargamento e diminuição da altura de pico. Em difração de raios-x, o alargamento do pico é um indicativo de tensão nas configurações que causa deformação estrutural e formação de buracos.⁹²

Figura 19 – Dados de difração de raios-X após otimização via DFT.



Fonte: Autoria própria.

3.8 Estabilidade dos *Nanoclusters*

Essa análise permite investigar como a estabilidade muda com a temperatura e como os diferentes metodologias descrevem a energia das configurações, o que pode ser relevante para aplicações práticas desses materiais. A variação de energia foi calculada usando:

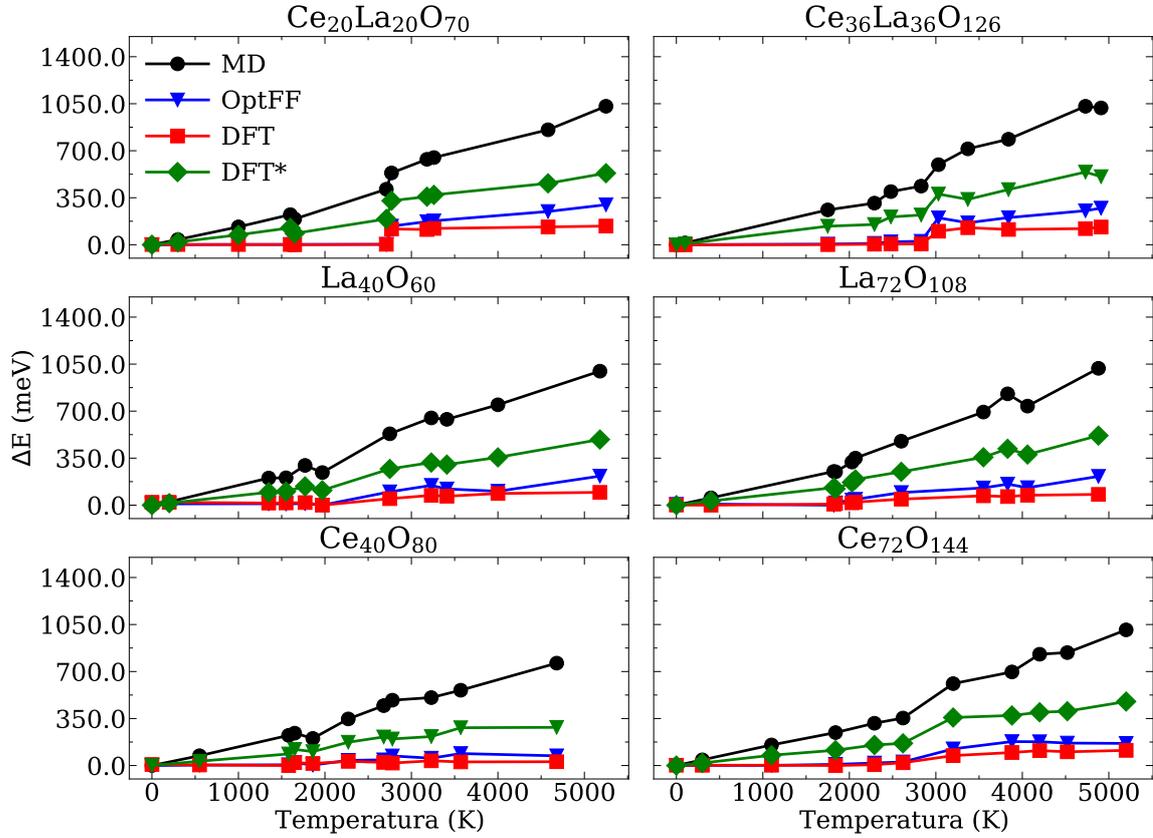
$$\Delta E = \Delta E_{tot}^i - \Delta E_{tot}^{menor}, \quad (3.12)$$

onde, E_{tot}^{menor} representa a configuração de menor energia.

As variações de energia das configurações MD, OptFF e DFT são menores que 1 eV (exceto para $La_{40}O_{60}$), indicando então que existem várias configurações na superfície de energia potencial com energias muito próximas (alta degenerescência). Esse comportamento é bastante comum para *nanoclusters*: pequenas alterações nas coordenadas atômicas em uma região do *nanocluster* levam a alterações nas demais regiões com consequente alteração da energia do sistema. Essas alterações de energia transformam uma estrutura metaestável em outra e com diferenças de energia menores que 1 eV no caso desse trabalho.⁹³

A configuração de mais baixa energia da DFT não coincide com a da MD, o que é causado pelo processo de otimização usando algoritmos de otimização local que acabam levando a configuração para mínimos de energia distintos. Essa hipótese é confirmada com cálculos

Figura 20 – Estabilidade das configurações da MD e DFT, onde as variações de energia foram calculadas em relação a configuração mais estável. DFT* são os resultados de cálculos *single-point*.



Fonte: Autoria própria.

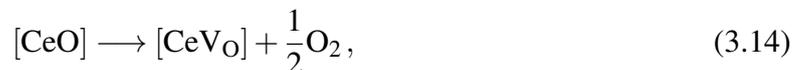
single-point (DFT*) porque então há uma concordância qualitativa das energias da MD e DFT*. Os dados da Figura 20 para todas as composições indicam que a energia segue a ordem MD > DFT* > OptFF > DFT. Mas, as diferenças de energia entre MD e DFT* são muito maiores que as diferenças de energia entre OptFF e DFT, ou seja, o campo de força do tipo Born descreve as configurações de forma similar ao método de DFT.

3.9 Vacâncias de Oxigênio

A formação de defeitos nesses materiais permite planejar aplicações práticas. A energia de formação de vacâncias (E_{defeito}) foi calculada pela equação:¹⁴

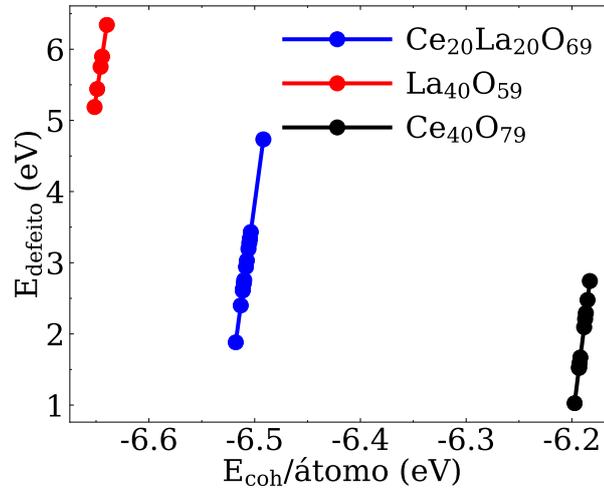
$$E_{\text{defeito}} = E_{\text{cluster com defeito}}^{\text{tot}} + \frac{1}{2} E_{\text{O}_2}^{\text{tot}} - E_{\text{cluster}}^{\text{tot}} \quad (3.13)$$

Essa equação pode ser racionalizada considerando a seguinte reação geral para a formação de um defeito:⁴



onde E_{O_2} foi calculado usando a mesma energia de corte para as ondas planas dos outros cálculos e o valor obtido de -9.33 eV é consistente com a literatura.⁹⁴

Figura 21 – E_{defeito} calculada após otimização via DFT PBE+ U em função das energias de coesão.



Fonte: Autoria própria

Para compreender o papel dos defeitos nos *nanoclusters*, vacâncias foram criadas nas configurações removendo-se 1 átomo de O de diferentes regiões do *nanocluster* (desde o caroço até a superfície da estrutura). A energia de formação de defeito é um parâmetro de extrema relevância na avaliação dos ditos materiais, portanto, como discutido na introdução, esses defeitos desempenham papel importante, por exemplo, na conversão do metano em aplicações catalíticas. A Figura 21 mostra as energias de coesão (ligação) que foram calculadas com:

$$E_{\text{coh}} = \frac{E_{\text{tot}}^{\text{Ce}_2\text{La}_2\text{O}_7} - 2E_{\text{tot}}^{\text{Ce}} + 2E_{\text{tot}}^{\text{La}} + 7E_{\text{tot}}^{\text{O}}}{2 + 2 + 7}. \quad (3.15)$$

A formação de vacâncias é mais favorável para os sistemas CeO₂ e a estabilidade dos *nanoclusters* governa a energia de formação de vacâncias. Esse resultado é inesperado porque dados anteriores da literatura indicavam que a adição de La favoreceria a formação de vacâncias devido a diminuição do potencial eletrostático.^{31,45,46} No entanto, isso não aconteceu, possivelmente devido ao tamanho dos nossos *nanoclusters* e efeitos da síntese simulada. Nesse sentido, os dados indicam que a geração de configurações com efeitos de temperatura na MD fornece novos conhecimentos a cerca da natureza das vacâncias nesses materiais. Da literatura, sabe-se que para óxidos mistos, a formação de vacâncias pode se tornar menos estável devido a reorganização da estrutura. Em sistemas Ce₂La₂O₇, as vacâncias preferem ficar no centro de tetraedros de Ce, o que pode causar mudanças estruturais.^{31,95,96} Na nanoescala, cada átomo conta e até mesmo pequenas mudanças estruturais podem ter um impacto considerável. Essas relações foram investigadas na Tabela 3, e a estabilidade do *nanocluster* é a principal variável na energia de formação de vacâncias. Esses resultados trazem novos conhecimentos e indicam que a combinação de MD e DFT tem potencial para explorar efeitos de temperatura e estrutura eletrônica de forma combinada.

Tabela 3 – Calculo de energias de formação de vacâncias via DFT, onde R_O é a distância em que o O foi removido em relação ao centro geométrico. A coluna coordenação mostra os átomos previamente ligados ao O removido e ECN é o número de coordenação efetiva em unidades de número de vizinhos mais próximos. E_{tot}^{DFT} e ΔE^{DFT} são as energias totais e a variação de energia. $E_{defeito}$ são as energias de formação de vacância. m_{tot} é o momento magnético em unidades de Bohr magneton. Por fim, $R_{Ce^{3+}}$ é a localização dos átomos de metal reduzidos após otimização.

Nanocluster	R_O (Å)	Coordenação (atoms)	ECN (NNN)	E_{tot}^{DFT} (eV)	ΔE^{DFT} (eV)	$E_{defeito}$ (eV)	$R_{Ce^{3+}}$ (Å)	$R_{Ce^{3+}}$ (Å)
Ce ₄₀ O ₇₉	5.417	CeCeCe	3.708	-925.414	1.717	2.743	5.763	5.682
Ce ₄₀ O ₇₉	2.060	CeCeCe	3.525	-925.680	1.451	2.477	3.373	2.656
Ce ₄₀ O ₇₉	6.654	CeCe	1.973	-925.864	1.266	2.293	6.892	5.555
Ce ₄₀ O ₇₉	6.099	CeCeCe	3.961	-925.948	1.183	2.209	7.945	4.662
Ce ₄₀ O ₇₉	2.532	CeCeCe	3.819	-926.062	1.068	2.095	5.027	2.456
Ce ₄₀ O ₇₉	1.704	CeCeCeCe	4.883	-926.488	0.643	1.669	2.634	3.730
Ce ₄₀ O ₇₉	7.806	CeCe	2.030	-926.561	0.570	1.596	6.441	6.469
Ce ₄₀ O ₇₉	3.938	CeCeCeCe	6.756	-926.625	0.505	1.532	2.737	6.624
Ce ₄₀ O ₇₉	5.101	CeCeCe	5.220	-926.636	0.495	1.522	6.814	2.989
Ce ₄₀ O ₇₉	3.707	CeCeCe	4.008	-927.131	0.000	1.026	3.282	4.145
La ₄₀ O ₅₉	0.537	LaLaLaLa	4.410	-786.831	1.155	6.342	-	-
La ₄₀ O ₅₉	3.106	LaLaLaLa	3.637	-787.276	0.709	5.897	-	-
La ₄₀ O ₅₉	3.831	LaLaLaLa	4.842	-787.420	0.566	5.753	-	-
La ₄₀ O ₅₉	5.444	LaLaLa	3.107	-787.732	0.254	5.441	-	-
La ₄₀ O ₅₉	7.392	LaLa	1.999	-787.986	0.000	5.187	-	-
Ce ₂₀ La ₂₀ O ₆₉	0.198	CeCeCeLa	4.955	-867.169	2.851	4.733	2.752	2.241
Ce ₂₀ La ₂₀ O ₆₉	5.077	CeCeCe	4.003	-868.470	1.550	3.432	-	-
Ce ₂₀ La ₂₀ O ₆₉	4.922	CeCeCeLa	6.596	-868.566	1.454	3.336	-	-
Ce ₂₀ La ₂₀ O ₆₉	3.036	CeCeCeLa	5.804	-868.568	1.452	3.334	4.995	2.115
Ce ₂₀ La ₂₀ O ₆₉	4.869	CeCeCeLa	6.569	-868.624	1.396	3.278	5.305	5.267
Ce ₂₀ La ₂₀ O ₆₉	3.684	CeLaLa	3.282	-868.707	1.313	3.195	4.944	2.698
Ce ₂₀ La ₂₀ O ₆₉	6.172	CeLaLa	3.292	-868.871	1.149	3.031	2.263	4.916
Ce ₂₀ La ₂₀ O ₆₉	3.821	CeCeCeLa	7.344	-868.961	1.060	2.941	4.394	2.080
Ce ₂₀ La ₂₀ O ₆₉	7.796	CeLa	1.550	-869.145	0.875	2.757	6.835	5.120
Ce ₂₀ La ₂₀ O ₆₉	5.871	CeLaLaLa	5.654	-869.197	0.823	2.705	5.752	4.629
Ce ₂₀ La ₂₀ O ₆₉	6.736	LaLaLa	3.669	-869.264	0.756	2.638	4.797	2.678
Ce ₂₀ La ₂₀ O ₆₉	2.627	CeCeCeLa	7.334	-869.293	0.728	2.610	5.878	2.354
Ce ₂₀ La ₂₀ O ₆₉	6.859	LaLaLa	3.453	-869.502	0.518	2.400	4.719	2.671
Ce ₂₀ La ₂₀ O ₆₉	2.608	CeCeCeCe	8.126	-870.020	0.000	1.882	2.268	2.158

3.10 Densidade de Estados

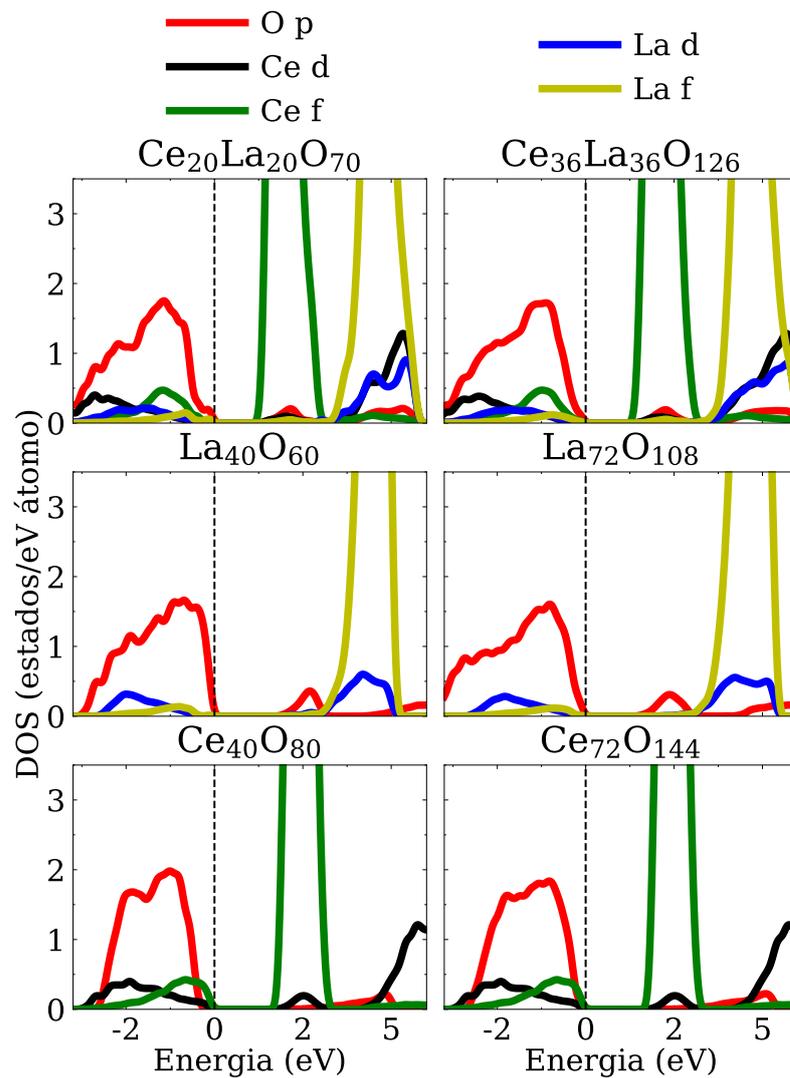
A densidade de estados (*Density of States—DOS*) foi calculada para entender o comportamento dos estados eletrônicos, de acordo com a composição e possíveis efeitos do procedimento de síntese simulada. A densidade de estados projetados foi usada para identificar a contribuição de cada orbital de cada espécie química.

Os *nanoclusters* podem ser considerados semicondutores em princípio[†], porém, na DFT os *band gaps* são subestimados. As correções de Hubbard podem resolver esse problema, mas comparação com funcionais híbridos, por exemplo, seria necessária para validar esses resultados.⁷⁰ A banda de condução é formada por orbitais *f* dos metais e contribuições de orbitais *d*. A banda de valência é formada por orbitais *p* do O. Esses resultados estão disponíveis na Figura 22. Apesar das configurações terem sido obtidas via protocolo de síntese simulada, esses resultados estão alinhados com outros trabalhos.^{38,44,97} Zibordi e colaboradores⁹⁸ também investigaram *nanoclusters* $(\text{CeO}_2)_n$ com *n* variando de 1–15 e mostraram que de 1–3 fórmulas unitárias, o comportamento da *DOS* é bastante discretizado, ou seja apresenta picos separados e, a partir de 4 fórmulas unitárias, as bandas começam a se unir até atingir o comportamento de *bulks*. Esses resultados estão de acordo com o nosso trabalho, inclusive nos valores de *band gap* encontrados.

Para $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$, a sobreposição dos estados *d* e *f* dos metais indica hibridização. A presença de orbitais *f* do Ce e La é importante para aplicações catalíticas, como Zhang e colaboradores mostraram em seu trabalho.⁹⁹ Uma maior densidade de estados na banda de condução permite maior reatividade e interação com outras moléculas. Além disso, para $\text{Ce}_2\text{La}_2\text{O}_7$, os dados de *DOS* mostram um pequeno deslocamento e alargamento dos picos referentes aos orbitais *f* do Ce e La, reforçando que a presença de La favorece a alcalinidade do material. Em possíveis aplicações catalíticas, por exemplo, tanto o perfil de *DOS* quando a energia de formação de defeitos devem ser considerados.

[†] Materiais são ditos isolantes, caso o *band gap* seja maior que 3.0 eV e semicondutores,⁵⁷ caso os valores sejam menores.

Figura 22 – Densidade de estados para a configuração mais estável de cada composição após otimização via DFT PBE+*U*. Para todos os gráficos o nível de Fermi é definido em 0 eV. Utilizou-se um *gaussian broadening* de 0.10 eV.



Fonte: Autoria própria.

4 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho, foram realizados cálculos de química quântica com base na teoria do funcional da densidade utilizando o funcional de troca-correlação proposto por Perdew-Burke-Ernzerhof com as correções de Hubbard. Estudamos propriedades estruturais (coordenação, comprimento de ligação, raio), energéticas (energia de ligação, formação de vacâncias de oxigênio) e eletrônicas (densidade de estados) para *nanoclusters* (composições) $\text{Ce}_{40}\text{O}_{80}$ e $\text{Ce}_{72}\text{O}_{144}$ (CeO_2), $\text{La}_{40}\text{O}_{60}$ e $\text{La}_{72}\text{O}_{108}$ (La_2O_3), $\text{Ce}_{20}\text{La}_{20}\text{O}_{70}$ e $\text{Ce}_{36}\text{La}_{36}\text{O}_{126}$ ($\text{Ce}_2\text{La}_2\text{O}_7$). Dessa forma, foram executados dezenas de cálculos com a finalidade de compreender e descrever todas as propriedades mencionadas anteriormente. A seguir, as principais conclusões alcançadas durante o decorrer da pesquisa são apresentadas.

A análise morfológica e dos raios indicou que OptFF e a DFT removeram buracos (efeito da temperatura) das configurações. Nossa análise de *ECN* confirmou essa hipótese, mostrando que as configurações da MD possuem *ECN* médio menor, quando comparado com DFT e a OptFF. Esses resultados impactam a área porque dados da literatura indicavam que a morfologia e o *ECN* não eram altamente influenciadas pela temperatura, pelo menos para *nanoclusters* com 50 Å. Todos os *nanoclusters* apresentaram energias de formação de vacância positivas seguindo a ordem: $\text{Ce}_{40}\text{O}_{80} < \text{Ce}_{20}\text{La}_{20}\text{O}_{70} < \text{La}_{40}\text{O}_{60}$. A estabilidade dos *nanoclusters* governa o valor da energia de formação de vacância, sendo mais facilitada em materiais mais instáveis. Dados da literatura indicavam que a adição de cátions trivalentes facilitaria a formação de vacâncias, o que não observamos devido à reorganização estrutural que pode ser importante para os *nanoclusters* com 40 cátions e obtidos com efeitos de temperatura. Esse resultado deve ser considerado com cuidado, dependendo da aplicação, porque o perfil de *DOS* mostrou maior densidade de estados *f* próximos ao nível de Fermi para $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$, quando comparadas com CeO_2 e La_2O_3 .

As relações entre a morfologia, o *ECN*, a ordem cristalina e a energia de formação de vacâncias são complexas, especialmente na nanoscala, onde cada átomo conta e mesmo pequenas mudanças estruturais podem ter alto impacto. Nesse sentido, a temperatura tem um impacto importante nas propriedades estruturais e na distribuição das espécies químicas nas configurações obtidas via MD. Nossos resultados forneceram conhecimentos que podem ser usados para orientar pesquisadores experimentais.

REFERÊNCIAS

- 1 GAMBO, Y.; JALIL, A. A.; TRIWAHYONO, S.; ABDULRASHEED, A. A. Recent advances and future prospect in catalysts for oxidative coupling of methane to ethylene: a review. **J. Ind. Eng. Chem.**, New York, v. 59, p. 218–229, 2018.
- 2 ORTIZ-BRAVO, C. A.; CHAGAS, C. A.; TONIOLO, F. S. Oxidative coupling of methane (OCM): an overview of the challenges and opportunities for developing new technologies. **J. Nat. Gas Sci. Eng.**, Oxford, v. 96, p. 104254, 2021.
- 3 MENG, Z.; WANG, Z. The effect of different promoters (La_2O_3 , CeO_2 , and ZrO_2) on the catalytic activity of the modified vermiculite-based bimetallic NiCu/EXVTM- SiO_2 catalyst in methane dry reforming. **ACS Omega**, Washington, v. 6, n. 44, p. 29651–29658, 2021.
- 4 XU, J.; XI, R.; GONG, Y.; XU, X.; LIU, Y.; ZHONG, X.; FANG, X.; WANG, X. Constructing $\text{Y}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (B = Ti, Sn, Zr, Ce) compounds to disclose the effect of surface acidity–basicity on product selectivity for oxidative coupling of methane (OCM). **Inorg. Chem.**, Washington, v. 61, n. 29, p. 11419–11431, 2022.
- 5 LITAWA, B.; MICHORCZYK, P.; OGONOWSKI, J. Influence of CO_2 on the catalytic performance of CeO_2 –La and CaO – CeO_2 catalysts in the oxidative coupling of methane. **Pol. J. Chem. Technol.**, Varsóvia, v. 15, n. 1, p. 22–26, 2013.
- 6 SHAN, J.; LI, M.; ALLARD, L. F.; LEE, S.; FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M. Mild oxidation of methane to methanol or acetic acid on supported isolated rhodium catalysts. **Nature**, Berlin, v. 551, p. 605–608, 2017.
- 7 CHOUDHARY, T. V.; GOODMAN, D. W. Methane activation on Ni and Ru model catalysts. **J. Mol. Catal. A: Chem.**, Amsterdam, v. 163, n. 1, p. 9–18, 2000.
- 8 GUO, X.; FANG, G.; LI, G.; MA, H.; FAN, H.; YU, L.; MA, C.; WU, X.; DENG, D.; WEI, M.; TAN, D.; SI, R.; ZHANG, S.; LI, J.; SUN, L.; TANG, Z.; PAN, X.; BAO, X. Direct, nonoxidative conversion of methane to ethylene, aromatics, and hydrogen. **Science**, Washington, v. 344, n. 6184, p. 616–619, 2014.
- 9 QIU, P.; LUNSFORD, J. H.; ROSYNEK, M. P. Steady-state conversion of methane to aromatics in high yields using an integrated recycle reaction system. **Catal. Lett.**, New York, v. 48, n. 1, p. 11–15, 1997.
- 10 YERISKIN, I.; NOLAN, M. Doping of ceria surfaces with lanthanum: a DFT + U study. **J. Phys.: Condens. Matter**, Bristol, v. 22, n. 13, p. 135004, feb 2010.
- 11 XU, J.; ZHANG, Y.; XU, X.; FANG, X.; XI, R.; LIU, Y.; ZHENG, R.; WANG, X. Constructing $\text{La}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (B = Ti, Zr, Ce) compounds with three typical crystalline phases for the oxidative coupling of methane: the effect of phase structures, superoxide anions, and alkalinity on the reactivity. **ACS Catal.**, Washington, v. 9, n. 5, p. 4030–4045, 2019.
- 12 ACHATZ, U.; BERG, C.; JOOS, S.; FOX, B. S.; BEYER, M. K.; NIEDNER-SCHATTEBURG, G.; BONDYBEY, V. E. Methane activation by platinum cluster ions in the gas phase: Effects of cluster charge on the Pt_4 tetramer. **Chem. Phys. Lett.**, Amsterdam, v. 320, n. 1, p. 53–58, 2000.

- 13 NOON, D.; ZOHOUR, B.; SENKAN, S. Oxidative coupling of methane with CeO₂-La nanofiber fabrics: a reaction engineering study. **J. Nat. Gas Sci. Eng.**, Oxford, v. 18, p. 406–411, 2014.
- 14 PAIER, J.; PENSCHKE, C.; SAUER, J. Oxygen defects and surface chemistry of ceria: quantum chemical studies compared to experiment. **Chem. Rev.**, Washington, v. 113, n. 6, p. 3949–3985, 2013.
- 15 XU, J.; XI, R.; GONG, Y.; XU, X.; LIU, Y.; ZHONG, X.; FANG, X.; WANG, X. Constructing Y₂B₂O₇ (B = Ti, Sn, Zr, Ce) compounds to disclose the effect of surface acidity–basicity on product selectivity for oxidative coupling of methane (OCM). **Inorg. Chem.**, Washington, v. 61, n. 29, p. 11419–11431, 2022.
- 16 XU, J.; ZHANG, Y.; LIU, Y.; FANG, X.; XU, X.; LIU, W.; ZHENG, R.; WANG, X. Optimizing the reaction performance of La₂Ce₂O₇-based catalysts for oxidative coupling of methane (OCM) at lower temperature by lattice doping with Ca cations. **Eur. J. Inorg. Chem.**, Weinheim, v. 2019, n. 2, p. 183–194, 2019.
- 17 ZHOU, H.; YI, D.; YU, Z.; XIAO, L. Preparation and thermophysical properties of CeO₂ doped La₂Zr₂O₇ ceramic for thermal barrier coatings. **J. Alloys Compd.**, Lausanne, v. 438, n. 1, p. 217–221, jul. 2007.
- 18 FENG, K.; LYU, B.; ZHAO, T.; YIN, T.; ZHOU, Z. Fabrication and Application of Gel-Forming CeO₂ Fixed Abrasive Tools for Quartz Glass Polishing. **Int. J. Precis. Eng. Manuf.**, Amsterdam, v. 23, n. 9, p. 985–1002, set. 2022.
- 19 KAŠPAR, J.; FORNASIERO, P.; GRAZIANI, M. Use of CeO₂-based oxides in the three-way catalysis. **Catal. Today**, Amsterdam, v. 50, n. 2, p. 285–298, abr. 1999.
- 20 LI, L.; ZHU, B.; ZHANG, J.; YAN, C.; WU, Y. Electrical properties of nanocube CeO₂ in advanced solid oxide fuel cells. **Int. J. Hydrogen Energy**, Oxford, v. 43, n. 28, p. 12909–12916, jul. 2018.
- 21 RAJESHKUMAR, S.; NAIK, P. Synthesis and biomedical applications of cerium oxide nanoparticles – A review. **Biotechnol. Rep.**, Amsterdam, v. 17, p. 1–5, 2018.
- 22 NADEEM, M.; KHAN, R.; AFRIDI, K.; NADHMAN, A.; ULLAH, S.; FAISAL, S.; MABOOD, Z. U.; HANO, C.; ABBASI, B. H. Green synthesis of cerium oxide nanoparticles (CeO₂ NPs) and their antimicrobial applications: a review. **Int. J. Nanomed.**, Auckland, v. 15, p. 5951, 2020.
- 23 MALLESHAPPA, J.; NAGABHUSHANA, H.; PRASHANTHA, S. C.; SHARMA, S. C.; DHANANJAYA, N.; SHIVAKUMARA, C.; NAGABHUSHANA, B. M. Eco-friendly green synthesis, structural and photoluminescent studies of CeO₂:Eu³⁺ nanophosphors using *E. tirucalli* plant latex. **J. Alloys Compd.**, Lausanne, v. 612, p. 425–434, 2014.
- 24 LANG, M.; ZHANG, F.; ZHANG, J.; WANG, J.; LIAN, J.; WEBER, W. J.; SCHUSTER, B.; TRAUTMANN, C.; NEUMANN, R.; EWING, R. C. Review of A₂B₂O₇ pyrochlore response to irradiation and pressure. **Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B**, Amsterdam, v. 268, n. 19, p. 2951–2959, 2010.
- 25 XU, J.; XI, R.; XU, X.; ZHANG, Y.; FENG, X.; FANG, X.; WANG, X. A₂B₂O₇ Pyrochlore compounds: a category of potential materials for clean energy and environment protection catalysis. **J. Rare Earths**, Amsterdam, v. 38, n. 8, p. 840–849, 2020.

- 26 CODURI, M.; CHECCHIA, S.; LONGHI, M.; CERESOLI, D.; SCAVINI, M. Rare earth doped ceria: the complex connection between structure and properties. **Front. Chem.**, Lausanne, v. 6, n. 526, p. 1–23, 2018.
- 27 SCHWAB, R. G.; STEINER, R. A.; MAGES, G.; BEIE, H.-J. Properties of CeO₂ and CeO_{2-x} films Part II. High temperature properties. **Thin Solid Films**, Lausanne, v. 207, n. 1, p. 288–293, 1992.
- 28 FAN, J.; LI, C.; ZHAO, J.; SHAN, Y.; XU, H. The enhancement of surface reactivity on CeO₂ (111) mediated by subsurface oxygen vacancies. **J. Phys. Chem. C**, Washington, v. 120, n. 49, p. 27917–27924, 2016.
- 29 LEE, K.; KIM, M.; KIM, H. Catalytic nanoparticles being facet-controlled. **J. Mater. Chem.**, Cambridge, v. 20, n. 19, p. 3791, 2010.
- 30 WANG, H.; NIE, X.; CHEN, Y.; GUO, X.; SONG, C. Facet effect on CO₂ adsorption, dissociation and hydrogenation over Fe catalysts: insight from DFT. **J. CO₂ Util.**, Oxford, v. 26, p. 160–170, 2018.
- 31 MENDONÇA, J. P. A. de; LOURENÇO, T. C.; FREITAS, L. P. M.; SANTO, A. A. E.; FELICIANO, G. T.; SILVA, J. L. F. D. Molecular dynamics investigation of the structural and energetic properties of CeO₂-MO_x (M = Gd, La, Ce, Zr) nanoparticles. **Mater. Adv.**, Cambridge, v. 2, n. 23, p. 7759–7772, 2021.
- 32 SIAKAVELAS, G. I.; CHARISIOU, N. D.; ALKHOORI, A.; GABER, S.; SEBASTIAN, V.; HINDER, S. J.; BAKER, M. A.; YENTEKAKIS, I. V.; POLYCHRONOPOULOU, K.; GOULA, M. A. Oxidative coupling of methane on Li/CeO₂ based catalysts: Investigation of the effect of Mg- and La-doping of the CeO₂ support. **Mol. Catal.**, Amsterdam, v. 520, p. 112157, 2022.
- 33 CASTLEMAN JR., A. W.; KHANNA, S. N. Clusters, superatoms, and building blocks of new materials. **J. Phys. Chem. C**, Washington, v. 113, n. 7, p. 2664–2675, 2009.
- 34 YOUNIS, A.; CHU, D.; LI, S. **Cerium oxide nanostructures and their applications**. Zagreb: [s.n.], 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.5772/65937>. Acesso em: 20 abril 2023.
- 35 FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M. Gold atoms stabilized on various supports catalyze the water-gas shift reaction. **Acc. Chem. Res.**, Washington, v. 47, n. 3, p. 783–792, 2014.
- 36 WANG, C.; HUANG, W.; WANG, Y.; CHENG, Y.; ZOU, B.; FAN, X.; YANG, J.; CAO, X. Synthesis of monodispersed La₂Ce₂O₇ nanocrystals via hydrothermal method: a study of crystal growth and sintering behavior. **Int. J. Refract. Met. Hard Mater.**, Oxford, v. 31, p. 242–246, 2012.
- 37 YOUNIS, A.; CHU, D.; KANETI, Y. V.; LI, S. Tuning the surface oxygen concentration of {111} surrounded ceria nanocrystals for enhanced photocatalytic activities. **Nanoscale**, Cambridge, v. 8, n. 1, p. 378–387, 2015.
- 38 HU, T.; SHI, Z.; SHAO, W.; XING, X.; ZHOU, Y.; YANG, Q. Effect of CeO₂ on density and wear resistance of Ni–Cr–WC coatings by theoretical calculation and experimental investigation. **Surf. Coat. Technol.**, Lausanne, v. 377, p. 124850, 2019.

- 39 CHEN, H.; ADEKOYA, D.; HENCZ, L.; MA, J.; CHEN, S.; YAN, C.; ZHAO, H.; CUI, G.; ZHANG, S. Stable seamless interfaces and rapid ionic conductivity of Ca–CeO₂/LiTFSI/PEO composite electrolyte for high-rate and high-voltage all-solid-state battery. **Adv. Energy Mater.**, Weinheim, v. 10, n. 21, p. 2000049, 2020.
- 40 FIRMINO, H. C. T.; NASCIMENTO, E. P.; BONAN, R. F.; MACIEL, P. P.; CASTELLANO, L. R. C.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; MENEZES, R. R. Antifungal activity of TiO₂–CeO₂ nanofibers against *Candida fungi*. **Mater. Lett.**, Amsterdam, v. 283, p. 128709, 2021.
- 41 KIM, K.; YOO, J. D.; LEE, S.; BAE, M.; BAE, J.; JUNG, W.; HAN, J. W. A simple descriptor to rapidly screen co oxidation activity on rare-earth metal-doped CeO₂: from experiment to first-principles. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, Washington, v. 9, n. 18, p. 15449–15458, 2017.
- 42 ROCHA, L. S. R.; AMORESI, R. A. C.; DUARTE, T. M.; MARANA, N. L.; SAMBRANO, J. R.; ALDAO, C. M.; SIMÕES, A. Z.; PONCE, M. A.; LONGO, E. Experimental theoretical interpretation of the order/disorder clusters in CeO₂–La. **Appl. Surf. Sci.**, Amsterdam, v. 510, p. 145216, 2020.
- 43 WALDOW, S. P.; SOUZA, R. A. D. Is excess faster than deficient? A molecular-dynamics study of oxygen-interstitial and oxygen-vacancy diffusion in CeO₂. **J. Phys.: Energy**, Bristol, v. 2, n. 2, p. 024001, 2020.
- 44 LAWLER, R.; CHO, J.; HAM, H. C.; JU, H.; LEE, S. W.; KIM, J. Y.; CHOI, J. I.; JANG, S. S. CeO₂(111) surface with oxygen vacancy for radical scavenging: A density functional theory approach. **J. Phys. Chem. C**, Washington, v. 124, n. 38, p. 20950–20959, 2020.
- 45 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.**, Cambridge, v. 20, n. 46, p. 10535–10546, 2010.
- 46 VANPOUCKE, D. E. P.; BULTINCK, P.; COTTENIER, S.; SPEYBROECK, V. V.; DRIESSCHE, I. V. Density functional theory study of La₂Ce₂O₇: disordered fluorite versus pyrochlore structure. **Phys. Rev. B**, Washington, v. 84, n. 5, p. 054110, 2011.
- 47 ZHOU, K.; WANG, X.; SUN, X.; PENG, Q.; LI, Y. Enhanced catalytic activity of ceria nanorods from well-defined reactive crystal planes. **J. Catal.**, Amsterdam, v. 229, n. 1, p. 206–212, jan. 2005.
- 48 SANGSEFIDI, F. S.; SALAVATI-NIASARI, M. Thermal decomposition synthesis, characterization and electrochemical hydrogen storage characteristics of Co₃O₄–CeO₂ porous nanocomposite. **Int. J. Hydrogen Energy**, Oxford, v. 42, n. 31, p. 20071–20081, 2017.
- 49 HASSANZADEH-TABRIZI, S. A.; MAZAHARI, M.; AMINZARE, M.; SADRNEZHAAD, S. K. Reverse precipitation synthesis and characterization of CeO₂ nanopowder. **J. Alloys Compd.**, Lausanne, v. 491, n. 1, p. 499–502, 2010.
- 50 ALIFANTI, M.; BAPS, B.; BLANGENOIS, N.; NAUD, J.; GRANGE, P.; DELMON, B. Characterization of CeO₂–ZrO₂ mixed oxides. Comparison of the citrate and sol-gel preparation methods. **Chem. Mater.**, Washington, v. 15, n. 2, p. 395–403, 2003.

- 51 RAVISHANKAR, T. N.; RAMAKRISHNAPPA, T.; NAGARAJU, G.; RAJANAIIKA, H. Synthesis and characterization of CeO₂ nanoparticles via solution combustion method for photocatalytic and antibacterial activity studies. **ChemistryOpen**, Weinheim, v. 4, n. 2, p. 146–154, 2015.
- 52 TIZHOOSH, N. Y.; KHATAEE, A.; HASSANDOOST, R.; SOLTANI, R. D. C.; DOUSTKHAH, E. Ultrasound-engineered synthesis of WS₂@CeO₂ heterostructure for sonocatalytic degradation of tylosin. **Ultrason. Sonochem.**, Amsterdam, v. 67, p. 105114, 2020.
- 53 PRIEUR, D.; BONANI, W.; POPA, K.; WALTER, O.; KRIEGSMAN, K. W.; ENGELHARD, M. H.; GUO, X.; ELOIRDI, R.; GOUDER, T.; BECK, A.; VITTOVA, T.; SCHEINOST, A. C.; KVASHNINA, K.; MARTIN, P. Size dependence of lattice parameter and electronic structure in CeO₂ nanoparticles. **Inorg. Chem.**, Washington, v. 59, n. 8, p. 5760–5767, 2020.
- 54 KONSOLAKIS, M.; LYKAKI, M. Facet-dependent reactivity of ceria nanoparticles exemplified by CeO₂-based transition metal catalysts: A critical review. **Catalysts**, Basel, v. 11, n. 4, p. 452, 2021.
- 55 MEA, G. B. D.; MATTE, L. P.; THILL, A. S.; LOBATO, F. O.; BENVENUTTI, E. V.; ARENAS, L. T.; JÜRGENSEN, A.; HERGENRÖDER, R.; POLETTI, F.; BERNARDI, F. Tuning the oxygen vacancy population of cerium oxide (CeO_{2-x}, 0 < x < 0.5) nanoparticles. **Appl. Surf. Sci.**, Amsterdam, v. 422, p. 1102–1112, 2017.
- 56 CHOUDHURY, B.; CHETRI, P.; CHOUDHURY, A. Annealing temperature and oxygen-vacancy-dependent variation of lattice strain, band gap and luminescence properties of CeO₂ nanoparticles. **J. Exp. Nanosci.**, Oxon, v. 10, n. 2, p. 103–114, 2015. ISSN 1745-8080.
- 57 SHOLL, D. S.; STECKEL, J. A. **Density functional theory**. Hoboken: [s.n.], 2009. ISBN 978-0-47037317-0.
- 58 DELL'ANGELO, D. Computational chemistry and the study and design of catalysts. In: **Green Chemistry and Computational Chemistry**. Waltham: [s.n.], 2022. p. 299–332.
- 59 XU, J.; PENG, L.; FANG, X.; FU, Z.; LIU, W.; XU, X.; PENG, H.; ZHENG, R.; WANG, X. Developing reactive catalysts for low temperature oxidative coupling of methane: On the factors deciding the reaction performance of Ln₂Ce₂O₇ with different rare earth A sites. **Appl. Catal., A**, Amsterdam, v. 552, p. 117–128, 2018.
- 60 BURKE, K.; WAGNER, L. O. DFT in a nutshell. **Int. J. Quantum Chem.**, Hoboken, v. 113, n. 2, p. 96–101, jul 2013.
- 61 JENSEN, F. **Introduction to computational chemistry**. Odense: [s.n.], 2017. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=UZOVdQAAQBAJ>. Acesso em: 26 abril 2023.
- 62 LEVINE, I. **Quantum chemistry**. London: [s.n.], 2014. (Pearson advanced chemistry series). Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=ht6jmQEACAAJ>. Acesso em: 26 abril 2023.
- 63 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Phys. Rev.**, Washington, v. 136, n. 3B, p. B864–B871, 1964.
- 64 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Phys. Rev.**, Washington, v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, Nov. 1965.

- 65 KOHN, W.; BECKE, A. D.; PARR, R. G. Density functional theory of electronic structure. **J. Phys. Chem.**, Washington, v. 100, n. 31, p. 12974–12980, 1996.
- 66 SHAM, L. J.; SCHLÜTER, M. Density-functional theory of the band gap. **Phys. Rev. B**, Washington, v. 32, n. 6, p. 3883–3889, 1985.
- 67 DUDAREV, S. L.; BOTTIN, G. A.; SAVRASOV, S. Y.; HUMPHREYS, C. J.; SUTTON, A. P. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: an LSDA+*U* study. **Phys. Rev. B**, Washington, v. 57, n. 3, p. 1505–1509, 1998.
- 68 GRACIANI, J.; MÁRQUEZ, A. M.; PLATA, J. J.; ORTEGA, Y.; HERNÁNDEZ, N. C.; MEYER, A.; ZICOVICH-WILSON, C. M.; SANZ, J. F. Comparative study on the performance of hybrid DFT functionals in highly correlated oxides: the case of CeO₂ and Ce₂O₃. **J. Chem. Theory Comput.**, Washington, v. 7, n. 1, p. 56–65, 2011.
- 69 HUANG, Z.-Q.; ZHANG, T.; CHANG, C.-R.; LI, J. Dynamic frustrated Lewis pairs on ceria for direct nonoxidative coupling of methane. **ACS Catal.**, Washington, v. 9, n. 6, p. 5523–5536, 2019.
- 70 TOLBA, S. A.; GAMEEL, K. M.; ALI, B. A.; ALMOSSALAMI, H. A.; ALLAM, N. K. The DFT+*U*: Approaches, accuracy, and applications. In: . London: IntechOpen, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.5772/intechopen.72020>. Acesso em: 26 abril 2023.
- 71 HAFNER, J. *Ab-initio* simulations of materials using VASP: Density-functional theory and beyond. **J. Comput. Chem.**, Hoboken, v. 29, n. 13, p. 2044–2078, 2008.
- 72 BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method. **Phys. Rev. B**, Washington, v. 50, n. 24, p. 17953–17979, 1994.
- 73 ALDER, B. J.; WAINWRIGHT, T. E. Phase transition for a hard sphere system. **J. Chem. Phys.**, Melville, v. 27, n. 5, p. 1208–1209, 1957.
- 74 MINERVINI, L. Defect cluster formation in M₂O₃-doped CeO₂. **Solid State Ion.**, Amsterdam, v. 116, n. 3-4, p. 339–349, 1999.
- 75 BALDUCCI, G.; ISLAM, M. S.; KAŠPAR, J.; FORNASIERO, P.; GRAZIANI, M. Reduction process in CeO₂-MO and CeO₂-M₂O₃ mixed oxides: a computer simulation study. **Chem. Mater.**, Washington, v. 15, n. 20, p. 3781–3785, 2003.
- 76 HOJO, H.; MIZOGUCHI, T.; OHTA, H.; FINDLAY, S. D.; SHIBATA, N.; YAMAMOTO, T.; IKUHARA, Y. Atomic structure of a CeO₂ grain boundary: the role of oxygen vacancies. **Nano Lett.**, Washington, v. 10, n. 11, p. 4668–4672, 2010.
- 77 VERLET, L. Computer "experiments" on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard–Jones molecules. **Phys. Rev.**, Washington, v. 159, n. 1, p. 98–103, 1967.
- 78 SAYLE, T. X. T.; PARKER, S. C.; SAYLE, D. C. Shape of CeO₂ nanoparticles using simulated amorphisation and recrystallisation. **Chem. Commun.**, Cambridge, n. 21, p. 2438–2439, 2004.
- 79 GRAŽULIS, S.; CHATEIGNER, D.; DOWNS, R. T.; YOKOCHI, A. F. T.; QUIRÓS, M.; LUTTEROTTI, L.; MANAKOVA, E.; BUTKUS, J.; MOECK, P.; BAIL, A. L. Crystallography open database – an open-access collection of crystal structures. **J. Appl. Crystallogr.**, Chester, v. 42, n. 4, p. 726–729, 2009.

- 80 HIREL, P. AtomsK: a tool for manipulating and converting atomic data files. **Comput. Phys. Commun.**, Hong Kong, v. 197, p. 212–219, 2015.
- 81 THOMPSON, A. P.; AKTULGA, H. M.; BERGER, R.; BOLINTINEANU, D. S.; BROWN, W. M.; CROZIER, P. S.; VELD, P. J. In 't; KOHLMAYER, A.; MOORE, S. G.; NGUYEN, T. D.; SHAN, R.; STEVENS, M. J.; TRANCHIDA, J.; TROTT, C.; PLIMPTON, S. J. LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales. **Comput. Phys. Commun.**, Hong Kong, v. 271, p. 108171, 2022.
- 82 JAIN, A. K. Data clustering: 50 years beyond k-means. **Pattern Recognit. Lett.**, Amsterdam, v. 31, n. 8, p. 651–666, 2010.
- 83 RUPP, M.; TKATCHENKO, A.; MÜLLER, K.-R.; LILIENFELD, O. A. von. Fast and accurate modeling of molecular atomization energies with machine learning. **Phys. Rev. Lett.**, Washington, v. 108, n. 5, p. 058301, 2012.
- 84 JENA, P.; CASTLEMAN, A. **Nanoclusters: A bridge across disciplines**. New York: [s.n.], 2011. Disponível em: https://books.google.com.br/books?id=N26_ngEACAAJ. Acesso em: 26 abril 2023.
- 85 NOVOTNY, Z.; NETZER, F. P.; DOHNÁLEK, Z. Ceria nanoclusters on graphene/Ru(0001): a new model catalyst system. **Surf. Sci.**, Amsterdam, v. 652, p. 230–237, 2016.
- 86 MARQUES, J. M. C.; LLANIO-TRUJILLO, J. L.; ABREU, P. E.; PEREIRA, F. B. How different are two chemical structures? **J. Chem. Inf. Model.**, Washington, v. 50, n. 12, p. 2129–2140, 2010.
- 87 STUKOWSKI, A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the open visualization tool. **Model. Simul. Mater. Sci. Eng.**, Bristol, v. 18, n. 1, p. 015012, dez. 2009.
- 88 ANDRIEVSKAYA, E. R.; KORNIENKO, O. A.; SAMELJUK, A. V.; SAYIR, A. Phase relation studies in the CeO₂–La₂O₃ system at 1100–1500°C. **J. Eur. Ceram. Soc.**, Oxford, v. 31, n. 7, p. 1277–1283, 2011.
- 89 BAIN, A. D.; BURTON, I. W.; REYNOLDS, W. F. Artifacts in two-dimensional NMR. **Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.**, Oxford, v. 26, p. 59–89, 1994.
- 90 DA SILVA, J. L. F. Effective coordination concept applied for phase change (GeTe)_m(Sb₂Te₃)_n compounds. **J. Appl. Phys.**, Melville, v. 109, n. 2, p. 023502, 2011.
- 91 COLEMAN, S. P.; SICHANI, M. M.; SPEAROT, D. E. A computational algorithm to produce virtual X-ray and electron diffraction patterns from atomistic simulations. **JOM**, New York, v. 66, n. 3, p. 408–416, 2014.
- 92 JIAN, Z.; HEJING, W. The physical meanings of 5 basic parameters for an X-ray diffraction peak and their application. **Chin. J. Geochem.**, Beijing, v. 22, n. 1, p. 38–44, 2003.
- 93 SANTAROSSA, G.; VARGAS, A.; IANNUZZI, M.; BAIKER, A. Free energy surface of two- and three-dimensional transitions of Au₁₂ nanoclusters obtained by ab initio metadynamics. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, Washington, v. 81, n. 17, p. 174205, 2010.
- 94 SANCHEZ, J. H. P. Dissociation energy of an (O₂) oxygen molecule by DFT calculations. **AJBSR**, Orange, v. 13, n. 2, p. 159–176, 2021.

- 95 TROVARELLI, A.; LLORCA, J. Ceria catalysts at nanoscale: how do crystal shapes shape catalysis? **ACS Catal.**, Washington, v. 7, n. 7, p. 4716–4735, 2017.
- 96 ZHANG, D.; HAN, Z.-K.; MURGIDA, G. E.; GANDUGLIA-PIROVANO, M. V.; GAO, Y. Oxygen-vacancy dynamics and entanglement with polaron hopping at the reduced CeO₂(111) surface. **Phys. Rev. Lett.**, Washington, v. 122, n. 9, p. 096101, 2019.
- 97 BASTOS, C. M. O.; BESSE, R.; DA SILVA, J. L. F.; SIPAHI, G. M. *Ab initio* investigation of structural stability and exfoliation energies in transition metal dichalcogenides based on Ti-, V-, and Mo-group elements. **Phys. Rev. Mater.**, Washington, v. 3, n. 4, p. 044002, 2019.
- 98 ZIBORDI-BESSE, L.; SEMINOVSKI, Y.; ROSALINO, I.; GUEDES-SOBRINHO, D.; SILVA, J. L. F. D. Physical and chemical properties of unsupported (MO₂)_n clusters for M = Ti, Zr, or Ce and n = 1–15: a density functional theory study combined with the tree-growth scheme and euclidean similarity distance algorithm. **J. Phys. Chem. C**, Washington, v. 122, n. 48, p. 27702–27712, 2018.
- 99 ZHANG, B.; LI, D.; WANG, X. Catalytic performance of La–Ce–O mixed oxide for combustion of methane. **Catal. Today**, Amsterdam, v. 158, n. 3, p. 348–353, 2010.
- 100 SHEWCHUK, J. **An introduction to the conjugate gradient method without the agonizing pain**. Pittsburg: [s.n.], 1994. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=p0EQrgEACAAJ>. Acesso em: 26 abril 2023.
- 101 FLETCHER, R. **Practical methods of optimization**. Dundee: [s.n.], 1987. (A Wiley-Interscience publication, v.2). Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=W0zvAAAAMAAJ>. Acesso em: 5 abril 2023.
- 102 POLAK, E. **Computational methods in optimization: a unified approach**. Berkeley: [s.n.], 1971. (Mathematics in Science and Engineering). Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=YNaetHz0J4oC>. Acesso em: 5 abril 2023.
- 103 LI, D.-H.; FUKUSHIMA, M. A modified BFGS method and its global convergence in nonconvex minimization. **J. Comput. Appl. Math.**, Amsterdam, v. 129, n. 1, p. 15–35, 2001.
- 104 MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. **Phys. Rev. B**, Washington, v. 13, p. 5188–5192, 1976.
- 105 KRESSE, G.; JOUBERT, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. **Phys. Rev. B**, Washington, v. 59, n. 3, p. 1758–1775, 1999.

APÊNDICES

APÊNDICE A – O TEOREMA VARIACIONAL

A integral variacional pode ser expressa pela seguinte equação:

$$\int \varphi^* \hat{H} \varphi d\mathbf{r} \geq E_0, \quad (\text{A.1})$$

Onde \hat{H} é o operador hamiltoniano e E_0 é a energia do estado fundamental. A prova dessa equação necessita de algumas definições prévias. A função de onda pode ser escrita como uma combinação de autofunções ortonormais:

$$\varphi = \sum_k a_k \psi_k. \quad (\text{A.2})$$

Sendo assim, a equação de Schrödinger toma a forma:

$$\int \varphi^* \hat{H} \varphi d\mathbf{r} = \int \sum_k a_k^* \psi_k^* \hat{H} \sum_j a_j \psi_j d\mathbf{r} = \int \sum_k a_k^* \psi_k^* \sum_j a_j \hat{H} \psi_j d\mathbf{r} \quad (\text{A.3})$$

$$\int \varphi^* \hat{H} \varphi d\mathbf{r} = \int \sum_k a_k^* \psi_k^* \sum_j a_j E_j \psi_j d\mathbf{r} = \sum_k \sum_j a_k^* a_j E_j \int \psi_k^* \psi_j d\mathbf{r} = \sum_k \sum_j a_k^* a_j E_j \delta_{kj} \quad (\text{A.4})$$

A equação acima pode ser escrita considerando somatórios e integrais como intercambiáveis. Pelo delta de Kronecker todos os termos resultam zero, exceto quando $j = k$.

$$\int \varphi^* \hat{H} \varphi d\mathbf{r} = \sum_k a_k^* a_k E_k = \sum_k |a_k|^2 E_k. \quad (\text{A.5})$$

E_0 é o menor valor de energia e $|a_k|^2$ é sempre positivo. Pode-se multiplicar a inequação sem alterar sua direção.

$$\int \varphi^* \hat{H} \varphi d\mathbf{r} = \sum_k |a_k|^2 E_k \geq \sum_k |a_k|^2 E_0 = E_0 \sum_k |a_k|^2. \quad (\text{A.6})$$

Pela normalização $\int \varphi^* \varphi d\mathbf{r} = 1$. Substituindo:

$$1 = \int \varphi^* \varphi d\mathbf{r} = \int \sum_k a_k^* \psi_k^* \sum_j a_j \psi_j d\mathbf{r} = \sum_k \sum_j a_k^* a_j \int \psi_k^* \psi_j d\mathbf{r} = \sum_k \sum_j a_k^* a_j \delta_{kj} \quad (\text{A.7})$$

$$1 = \sum_k |a_k|^2.$$

Aplicando-se a última expressão na penúltima, tem-se o teorema variacional.

APÊNDICE B – O FORMALISMO DE KOHN–SHAM

Para a derivação das equações de KS, a partir dos teoremas de HK, são necessárias algumas etapas. (i) A partir da equação que relaciona a energia do sistemas com os funcionais da densidade, define-se uma Lagrangiana da energia com condições de contorno apropriadas. (ii) As derivações funcionais precisam ser estimadas. A Lagrangiana* é constituída de duas partes: uma derivada da energia e derivada da integral do módulo dos orbitais de KS. (iii) Para avaliar as derivadas, usa-se a definição através de séries de Taylor: $\delta F = F[f + \delta f] - F[f]$. (iv) Após todas as derivações, chega-se a uma equação de autovalor, similar a equação de Schrödinger, ou seja, a partir de um sistema não interagente, torna-se possível calcular a densidade eletrônica do sistema real, aproximando o funcional de troca e correlação.

Conforme já discutido na metodologia, dos teoremas de HK, temos as seguintes equações:⁶⁴

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

$$F[\rho] = T_s[\rho] + V_H[\rho] + E_{xc}[\rho]. \quad (\text{B.2})$$

O funcional $T_s[\rho]$ descreve a energia cinética de um sistema de elétrons que não interagem entre si, e cuja densidade eletrônica é representada por ρ . Os orbitais ϕ^{KS} são utilizados para descrever esse sistema de elétrons não interagentes.

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

O termo V_H pode ser expresso em termos da densidade ou em termos dos orbitais de KS. Como nessas expressões a densidade eletrônica gerada por um elétron pode interagir com ela mesma, então tem-se o problema de autointeração.

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

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

$E_{xc}[\rho]$ é chamado funcional de troca e correlação. Esse termo corrige a questão da autointeração e adiciona as contribuições de troca e correlação. A forma desse termo é aproximada por diferentes funcionais disponíveis na literatura.

Para sistemas eletrônicos com potencial externo V_{ext} , a energia total de Kohn-Sham é dada por

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (\text{B.6})$$

* O método dos multiplicadores de Lagrange é uma técnica de otimização que adiciona um termo de restrição à função a ser otimizada e utiliza um multiplicador de Lagrange para encontrar os extremos sob essas condições.

Para minimizar a energia, podemos escrever a Lagrangiana, considerando o vínculo de número de elétrons N fixo.

$$\frac{\delta L}{\delta \varphi_j^*} = \frac{\delta}{\delta \varphi_j^*} (E[\{\varphi_i\}]) - \frac{\delta}{\delta \varphi_j^*} \left[\left(\sum_i^N \varepsilon_i \int \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right) \right] = 0 \quad (\text{B.7})$$

Utilizando a equação B.6, a Lagrangiana acima pode ser reescrita como:

$$0 = \frac{\delta E[\{\varphi_i\}]}{\delta \varphi_j^*} = \underbrace{\frac{\delta T_s}{\delta \varphi_j^*}}_{\text{Parte I}} + \underbrace{\frac{\delta V_H}{\delta \varphi_j^*}}_{\text{Parte II}} + \underbrace{\frac{\delta E_{ext}}{\delta \varphi_j^*}}_{\text{Parte III}} + \underbrace{\frac{\delta E_{xc}}{\delta \varphi_j^*}}_{\text{Parte IV}} - \underbrace{\frac{\delta}{\delta \varphi_j^*} \left[\left(\sum_i^N \varepsilon_i \int \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right) \right]}_{\text{Parte V}}. \quad (\text{B.8})$$

Cada uma das 5 partes da Equação B.8 serão resolvidos separadamente.

Parte I: a partir da definição matemática de derivada funcional, podemos escrever o termo de energia cinética como:

$$\delta T_s[\{\varphi_i\}] = T_s[\{\varphi_i\} + \delta \varphi_j^*] - T_s[\{\varphi_i\}], \quad (\text{B.9})$$

$$\delta T_s[\{\varphi_i\}] = \left(-\frac{1}{2} \sum_i^N \int \varphi_i^* \nabla^2 \varphi_i d\mathbf{r} - \frac{1}{2} \sum_i^N \int \delta \varphi_j^* \nabla^2 \varphi_i d\mathbf{r} \right) - \left(-\frac{1}{2} \sum_i^N \int \varphi_i^* \nabla^2 \varphi_i d\mathbf{r} \right), \quad (\text{B.10})$$

$$\delta T_s[\{\varphi_i\}] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \int \delta \varphi_j^* \nabla^2 \varphi_i d\mathbf{r}. \quad (\text{B.11})$$

Considerando a ortonormalidade de $\delta \varphi_j$ com todos os orbitais φ_i tais que $i \neq j$, obtemos

$$\delta T_0[\{\varphi_i\}] = -\frac{1}{2} \int \delta \varphi_j^* \nabla^2 \varphi_j d\mathbf{r},$$

portanto, o resultado para o primeiro termo será:

$$\frac{\delta T_0}{\delta \varphi_j^*} = -\frac{1}{2} \nabla^2 \varphi_j$$

Parte II: para a energia de Hartree, o processo é análogo,

$$\delta V_H[\{\varphi_i\}] = V_H[\{\varphi_i\} + \delta \varphi_j^*] - V_H[\{\varphi_i\}],$$

Obtém-se:

$$\frac{\delta V_H}{\delta \varphi_j^*} = \sum_i^N \int \frac{|\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \varphi_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} = \int \frac{\rho(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}$$

Parte III: da mesma forma, para o potencial externo,

$$\delta V_{ext}[\{\varphi_i\}] = V_{ext}[\{\varphi_i\} + \delta \varphi_j^*] - V_{ext}[\{\varphi_i\}]$$

$$\frac{\delta E_{ext}}{\delta \varphi_j^*} = V_{ext} \varphi_j$$

Parte IV: esse termo pode ser reescrito como:

$$\frac{\delta E_{xc}}{\delta \varphi_j^*} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \frac{\delta \rho}{\delta \varphi_j^*}$$

onde, a primeira derivada funcional se refere ao potencial de troca e correlação, que assume diferentes formas dependendo do funcional escolhido para E_{xc} . De forma genérica, podemos escrever:

$$\begin{aligned} \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} &= V_{xc}, \\ \delta \rho [\{\varphi_i\}] &= \rho [\{\varphi_i\} + \delta \varphi_j^*] - \rho [\{\varphi_i\}]. \end{aligned}$$

Pode-se expandir as equações de densidade para se obter

$$\begin{aligned} \delta \rho [\{\varphi_i\}] &= \left(\sum_i^N |\varphi_i|^2 + \sum_i^N \varphi_j^* \varphi_i \right) - \sum_i^N |\varphi_i|^2, \\ \delta \rho [\{\varphi_i\}] &= \varphi_j^* \varphi_j, \\ \frac{\delta E_{xc}}{\delta \varphi_j^*} &= V_{xc} \varphi_j, \end{aligned}$$

Parte V

Como as constantes N e ε_i não variam, podemos reescrever esse termo como:

$$\frac{\delta}{\delta \varphi_j^*} \left[\left(\sum_i^N \varepsilon_i \int \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right) \right] = \frac{\delta (\sum_i^N \varepsilon_i \int \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r})}{\delta \varphi_j^*},$$

sendo a variação de $\delta (\sum_i^N \varepsilon_i \int \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r})$:

$$\begin{aligned} \delta \left(\sum_i^N \varepsilon_i \int \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right) &= \left(\sum_i^N \varepsilon_i \int \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \sum_i^N \varepsilon_i \int \delta \varphi_j^*(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right) - \\ &\quad \left(\sum_i^N \varepsilon_i \int \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right). \end{aligned}$$

Excluindo os termos idênticos e considerando a ortonormalidade dos orbitais:

$$\delta \left(\sum_i^N \varepsilon_i \int \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right) = \varepsilon_j \int \delta \varphi_j^*(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (\text{B.12})$$

$$\frac{\delta}{\delta \varphi_j^*} \left[\left(\sum_i^N \varepsilon_i \int \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right) \right] = \varepsilon_j \varphi_j(\mathbf{r}). \quad (\text{B.13})$$

Conclusão

Por fim, pode-se escrever:

$$\frac{\delta L}{\delta \varphi_j^*} = 0 = -\frac{1}{2} \nabla^2 \varphi_j + \int \frac{\rho(\mathbf{r}') \varphi_j(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{ext} \varphi_j + V_{xc} \varphi_j - \varepsilon_j \varphi_j(\mathbf{r}),$$

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

Reorganizando os termos, obtemos uma equação de autovalor como a de Schrödinger, chamada equação de Kohn-Sham:

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\varphi_j(\mathbf{r}) + V_{\text{eff}}\varphi_j(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\varphi_j(\mathbf{r}).$$

APÊNDICE C – PROBLEMAS DE OTIMIZAÇÃO LOCAL

Dentro da aproximação de Born–Oppenheimer, a energia pode ser representada em função das coordenadas nucleares. Existem coordenadas nucleares que resultam em mínimos de energia e coordenadas que resultam em máximos de energia. Os problemas abordados nessa dissertação, como as otimizações de geometria das moléculas, dizem respeito a encontrar pontos de mínimo sobre a superfície de energia potencial. Os mínimos ocorrem em locais onde o gradiente é zero. Utilizamos os algoritmos gradiente conjugado (CG) e Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno (BFGS). Dada uma função com N variáveis, é possível calcular o gradiente dessa função e então alterar o valor das variáveis no sentido contrário a esse vetor gradiente. Essa é a ideia do *steepest descent*, mas a convergência desse algoritmo pode ser consideravelmente melhorada através do método do gradiente conjugado (CG).¹⁰⁰ No CG, a minimização da função é realizada ao longo de uma linha formada pela mistura do negativo do gradiente (∇f) e a direção de busca prévia (\mathbf{x}_n), de acordo com a equação C.1, onde k_n é o tamanho do passo:

$$\mathbf{x}_{n+1} = \mathbf{x}_n - k_n \mathbf{h}_n \quad (\text{C.1})$$

$$\mathbf{h}_n = \nabla f(\mathbf{x}_n) + \gamma_n \mathbf{h}_{n-1}, \quad (\text{C.2})$$

em que γ pode ser determinado por diferentes métodos, como Fletcher–Reeves¹⁰¹ ou Polak–Ribiere,¹⁰² de acordo com as equações abaixo, respectivamente, onde T é usado para representar a matriz transposta.

$$\gamma_n = \frac{|\nabla f(\mathbf{x}_n)|^2}{|\nabla f(\mathbf{x}_{n-1})|^2}, \quad (\text{C.3})$$

$$\gamma_n = \frac{(\nabla f(\mathbf{x}_n) - \nabla f(\mathbf{x}_{n-1}))^T \nabla f(\mathbf{x}_n)}{|\nabla f(\mathbf{x}_{n-1})|^2}. \quad (\text{C.4})$$

Além do CG, outros algoritmos estão disponíveis no VASP e podem ser acessados por diferentes *flags*.^{*} O algoritmo Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno (BFGS) requer a segunda derivada da energia, o que aumenta o custo computacional, mas em geral funciona muito bem em situações próximas ao mínimo, ou seja, em regiões onde a determinação do gradiente é imprecisa.¹⁰³ O BFGS é do grupo de algoritmos Quasi-Newton, isso porque no método de Newton, cada passo é atualizado dependendo de informações do gradiente e da matriz hessiana[†]:

$$\mathbf{x}_{k+1} = \mathbf{x}_k - [\mathbf{H}(\mathbf{x}_k)]^{-1} \nabla f(\mathbf{x}_k), \quad (\text{C.5})$$

mas no BFGS, a Hessiana \mathbf{H} é apenas aproximada (Quasi-Newton) como uma matriz positiva-definida e na prática existem vários métodos para realizar boas aproximações. No BFGS a

^{*} Na terminologia do VASP, uma *flag* é simplesmente uma palavra-chave usada para controlar os parâmetros de cálculo. Mais detalhes estão disponíveis nos Apêndices.

[†] $\mathbf{H}_{ij} = \frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j}$ onde x_i e x_j são as variáveis da função f .

estimativa inicial da matriz é feita pela matriz identidade e as atualizações subsequentes são dadas da seguinte forma, onde o gradiente será representado por \mathbf{g} para facilitar a leitura:

$$\Delta \mathbf{H}^{BFGS} = \frac{\Delta \mathbf{g} \Delta \mathbf{g}^T}{\Delta \mathbf{g}^T \Delta \mathbf{x}} - \frac{\mathbf{H}^{old} \Delta \mathbf{x} \Delta \mathbf{x}^T \mathbf{H}^{old}}{\Delta \mathbf{x}^T \mathbf{H}^{old} \Delta \mathbf{x}}, \quad (\text{C.6})$$

$$\Delta \mathbf{g} = \mathbf{g}^{new} - \mathbf{g}^{old}, \quad (\text{C.7})$$

$$\Delta \mathbf{x} = \mathbf{x}^{new} - \mathbf{x}^{old}. \quad (\text{C.8})$$

APÊNDICE D – ARQUIVOS DE ENTRADA

Implementações sofisticadas da DFT, como o VASP, requerem arquivos de entrada formatados e contendo *flags*. A seguir são descritos os 4 arquivos básicos para um cálculo no VASP.

- POSCAR: É um arquivo de coordenadas atômicas, ou seja, fornece as posições de cada átomo em coordenadas diretas ou cartesianas. Os cálculos no VASP são sempre periódicos devido a utilização de ondas planas, mas caso se deseje calcular um sistema finito (e.g., *nanocluster*), deve-se posicionar o sistema dentro de uma caixa de simulação com tamanho suficiente para minimizar as interações com seus vizinhos. Um tamanho de caixa de simulação (S) (em Å) pela seguinte expressão é suficiente e foi utilizada ao longo desse trabalho:

$$S = 2 * R_{av} + 15, \quad (D.1)$$

onde, R_{av} representa o raio médio do *nanocluster*.

- INCAR: Esse arquivo central fornece os comandos para a realização do cálculo. Existem inúmeros comandos e o pesquisador deve estar sempre atento para as necessidades de cada sistema em estudo.
 - ENFCUT especifica a energia de corte das ondas planas para descrever o sistema estudado.
 - NBANDS fornece o número de bandas que serão utilizadas para o cálculo e, como padrão, o VASP exige ao menos uma banda vazia. Mas resultados melhores são obtidos com um número grande de bandas vazias. Isso acontece, pois matrizes esparsas são mais facilmente diagonalizadas.
 - EDIFFG estabelece o critério de forças para considerar o cálculo convergido, e.g., 0.05 eV \AA^{-1} .
 - EDIFF é o parâmetro de convergência para a parte eletrônica, e.g., $1 \times 10^{-5} \text{ eV}$. Esse valor é obtido no VASP pela diferença entre a energia do passo atual e do passo anterior e caso seja menor que o critério então o cálculo é considerado finalizado.
 - ISPIN define se o cálculo vai ser realizado com polarização de spin ou não, ou seja, se o sistema tem camada aberta ou fechada. Na prática pode ser difícil de prever isso, então uma abordagem é iniciar o cálculo com polarização de spin. Caso a magnetização observada seja zero, então pode-se passar o cálculo para sem polarização de spin.
- KPOINTS: Para sistemas periódicos, o teorema de Bloch estabelece que o potencial, a função de onda e conseqüentemente a densidade eletrônica deve ser igual em quaisquer pontos

indistinguíveis de um sistema cristalino:

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\psi(\mathbf{r}), \quad (\text{D.2})$$

onde, \mathbf{R} é um vetor de translação e \mathbf{k} é um vetor no espaço recíproco. Entre as diversas funções que obedecem o teorema de Bloch, a mais utilizada são as ondas planas (2.34). Nesse trabalho, os cálculos realizados foram para sistemas finitos e, utilizando uma grande supercélula, conseqüentemente, a zona de Brillouin tem dimensões reduzidas e logo não são necessários testes de convergência para os pontos \mathbf{k} e basta utilizar uma malha centrada no ponto gama sem subdividir os vetores de rede.¹⁰⁴

- POTCAR: É computacionalmente custoso descrever elétrons da região do caroço dos átomos porque estes oscilam rapidamente. Uma alternativa é usar pseudopotenciais que descrevem os elétrons do caroço com uma densidade eletrônica suave escolhida de forma a manter várias características matemáticas e físicas do caroço real. Pseudopotenciais com energias de corte altas são ditos *hard*, quando essas energias são menores chamam-se *soft* e quando essas energias são bem pequenas é o caso dos *ultrasoft pseudopotentials* (USPPS). Esses conceitos são importantes para o entendimento geral do arquivo POTCAR, mas na prática, o VASP utiliza não de pseudopotenciais, mas do método dos projetores de onda aumentada (do inglês, *projector augmented wave*—PAW). As informações do método PAW são encontradas no POTCAR. Os pseudopotenciais *soft* PAW foram usados para O nesse trabalho, pois descrevem bem as propriedades dos óxidos de cério. Para Ce, foi utilizado o "Ce_GW", pois o uso de PAW *soft* pode causar estados *s ghost*.¹⁰⁵ Avaliou-se que é viável trabalhar com estruturas de até 216 átomos. Mais detalhes podem ser observados na Tabela 4

Tabela 4 – Detalhes técnicos dos projetores de onda aumentada (PAW), energias de corte recomendados (ENMAX (eV)), número de elétrons de valência, (Z_{val}), e configuração eletrônica da camada de valência.

Elemento	Projetor PAW	ENMAX	Z_{val}	Valência
O	O_s_07Sep2000	282.853	6	$2s^2 2p^4$
La	La_GW_new_16May2012	313.688	11	$5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$
Ce	Ce_GW_26Mar2009	304.625	12	$5s^2 5p^6 4f^1 5d^1 6s^2$

Fonte: Autoria Própria.

APÊNDICE E – PROPRIEDADES ENERGÉTICAS

Tabela 5 – Propriedades energéticas das estruturas da MD e DFT, onde T é a temperatura da simulação de MD, E_{tot}^{MD} , E_{tot}^{OptFF} , E_{tot}^{DFT*} e E_{tot}^{DFT} são as energias totais normalizadas pelo número de átomos. Os ΔE são as variações de energia calculadas em relação a estrutura mais estável.

<i>Nanocluster</i>	T (K)	E_{tot}^{MD} (eV)	ΔE_{tot}^{MD} (meV)	E_{tot}^{OptFF} (eV)	ΔE_{tot}^{OptFF} (meV)	E_{tot}^{DFT*} (eV)	ΔE_{tot}^{DFT*} (meV)	E_{tot}^{DFT} (eV)	ΔE_{tot}^{DFT} (meV)
Ce ₄₀ O ₈₀	4680	-33.590	762.400	-34.281	72.300	-7.367	284.300	-7.745	28.500
Ce ₄₀ O ₈₀	3570	-33.792	560.867	-34.264	89.200	-7.370	281.567	-7.747	27.067
Ce ₄₀ O ₈₀	3230	-33.847	505.867	-34.298	54.700	-7.435	215.833	-7.738	35.333
Ce ₄₀ O ₈₀	2780	-33.866	486.600	-34.281	71.500	-7.453	198.067	-7.755	18.600
Ce ₄₀ O ₈₀	2680	-33.907	446.033	-34.310	42.400	-7.438	212.867	-7.750	23.533
Ce ₄₀ O ₈₀	2270	-34.006	347.033	-34.315	38.300	-7.478	173.667	-7.742	31.233
Ce ₄₀ O ₈₀	1860	-34.151	201.967	-34.349	3.800	-7.548	103.533	-7.758	15.467
Ce ₄₀ O ₈₀	1650	-34.112	241.167	-34.331	21.900	-7.531	120.333	-7.752	21.600
Ce ₄₀ O ₈₀	1580	-34.128	224.733	-34.347	5.600	-7.565	86.300	-7.774	0.000
Ce ₄₀ O ₈₀	550	-34.280	73.033	-34.349	3.500	-7.619	32.267	-7.770	4.067
Ce ₄₀ O ₈₀	0	-34.353	0.000	-34.353	0.000	-7.651	0.000	-7.766	7.967
La ₄₀ O ₆₀	5180	-23.900	997.520	-24.690	216.200	-7.436	488.780	-7.883	95.140
La ₄₀ O ₆₀	4000	-24.150	747.140	-24.803	103.300	-7.569	355.780	-7.892	86.800
La ₄₀ O ₆₀	3410	-24.259	639.000	-24.786	120.700	-7.622	301.960	-7.912	66.560
La ₄₀ O ₆₀	3230	-24.248	649.420	-24.760	147.000	-7.607	317.460	-7.906	72.800
La ₄₀ O ₆₀	2750	-24.366	531.220	-24.807	99.300	-7.655	269.580	-7.930	48.220
La ₄₀ O ₆₀	1970	-24.655	242.540	-24.907	0.000	-7.814	110.520	-7.978	0.000
La ₄₀ O ₆₀	1770	-24.602	295.800	-24.895	12.000	-7.785	139.740	-7.959	19.000
La ₄₀ O ₆₀	1550	-24.694	203.580	-24.897	9.300	-7.823	101.600	-7.962	16.600
La ₄₀ O ₆₀	1350	-24.696	201.851	-24.896	10.400	-7.828	96.060	-7.963	15.680
La ₄₀ O ₆₀	200	-24.873	25.049	-24.897	9.600	-7.909	14.840	-7.957	21.000
La ₄₀ O ₆₀	0	-24.898	0.000	-24.898	9.000	-7.924	0.000	-7.957	21.260
Ce ₂₀ La ₂₀ O ₇₀	5250	-29.158	1031.100	-29.892	297.900	-7.359	532.764	-7.830	139.073
Ce ₂₀ La ₂₀ O ₇₀	4580	-29.333	856.000	-29.942	247.500	-7.434	457.191	-7.836	132.650
Ce ₂₀ La ₂₀ O ₇₀	3260	-29.540	649.032	-30.011	178.200	-7.520	371.377	-7.848	121.255
Ce ₂₀ La ₂₀ O ₇₀	3180	-29.553	636.118	-30.017	172.200	-7.533	357.968	-7.856	113.273
Ce ₂₀ La ₂₀ O ₇₀	2770	-29.655	534.677	-30.051	138.500	-7.563	327.914	-7.851	117.605
Ce ₂₀ La ₂₀ O ₇₀	2710	-29.776	413.327	-30.187	2.600	-7.699	191.986	-7.966	3.155

Continua na próxima página

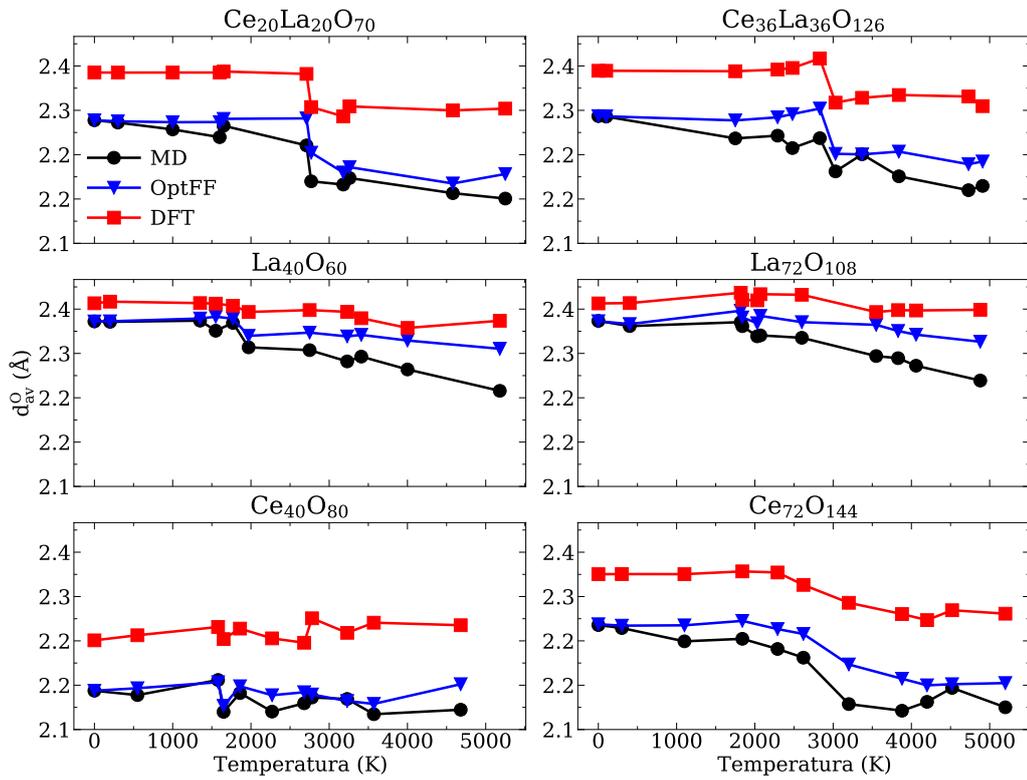
Ce ₂₀ La ₂₀ O ₇₀	1650	-29.998	191.741	-30.187	2.400	-7.807	84.482	-7.969	0.000
Ce ₂₀ La ₂₀ O ₇₀	1600	-29.965	224.214	-30.188	1.600	-7.765	126.055	-7.967	1.623
Ce ₂₀ La ₂₀ O ₇₀	1000	-30.056	133.209	-30.188	1.700	-7.818	73.546	-7.967	1.596
Ce ₂₀ La ₂₀ O ₇₀	300	-30.151	38.468	-30.189	0.700	-7.871	20.223	-7.967	1.591
Ce ₂₀ La ₂₀ O ₇₀	0	-30.189	0.000	-30.189	0.000	-7.891	0.000	-7.967	1.600
Ce ₇₂ O ₁₄₄	5200	-33.532	1010.133	-34.377	164.800	-7.310	476.667	-7.775	112.933
Ce ₇₂ O ₁₄₄	4520	-33.701	841.000	-34.375	167.200	-7.382	404.500	-7.786	102.167
Ce ₇₂ O ₁₄₄	4200	-33.713	828.733	-34.365	177.100	-7.390	396.433	-7.777	111.267
Ce ₇₂ O ₁₄₄	3880	-33.845	696.867	-34.364	178.300	-7.414	372.867	-7.791	96.967
Ce ₇₂ O ₁₄₄	3200	-33.932	609.867	-34.418	124.000	-7.429	357.633	-7.815	73.900
Ce ₇₂ O ₁₄₄	2620	-34.188	353.567	-34.515	26.700	-7.621	165.333	-7.868	20.833
Ce ₇₂ O ₁₄₄	2290	-34.227	314.967	-34.523	18.600	-7.634	153.000	-7.882	6.333
Ce ₇₂ O ₁₄₄	1840	-34.296	245.467	-34.533	8.700	-7.672	114.133	-7.888	0.000
Ce ₇₂ O ₁₄₄	1100	-34.389	153.200	-34.541	1.200	-7.710	76.600	-7.886	2.333
Ce ₇₂ O ₁₄₄	300	-34.500	42.233	-34.541	1.100	-7.768	18.833	-7.886	2.267
Ce ₇₂ O ₁₄₄	0	-34.542	0.000	-34.542	0.000	-7.787	0.000	-7.886	2.300
La ₇₂ O ₁₀₈	4880	-24.002	1018.640	-24.812	214.000	-7.468	517.852	-7.938	79.976
La ₇₂ O ₁₀₈	4060	-24.283	737.420	-24.896	130.100	-7.609	377.040	-7.944	73.919
La ₇₂ O ₁₀₈	3830	-24.192	828.740	-24.870	156.600	-7.566	419.667	-7.954	63.828
La ₇₂ O ₁₀₈	3550	-24.327	693.100	-24.898	128.200	-7.630	356.355	-7.948	69.573
La ₇₂ O ₁₀₈	2600	-24.544	475.980	-24.933	93.800	-7.737	248.499	-7.973	44.628
La ₇₂ O ₁₀₈	2070	-24.670	350.100	-24.983	43.400	-7.794	191.721	-7.995	22.331
La ₇₂ O ₁₀₈	2030	-24.699	320.960	-24.988	38.500	-7.817	169.202	-8.000	17.194
La ₇₂ O ₁₀₈	1840	-24.772	248.040	-25.009	16.900	-7.865	121.213	-8.006	11.748
La ₇₂ O ₁₀₈	1820	-24.770	250.700	-25.026	0.000	-7.856	130.183	-8.010	7.743
La ₇₂ O ₁₀₈	400	-24.966	54.200	-25.019	7.500	-7.955	31.058	-8.018	0.000
La ₇₂ O ₁₀₈	0	-25.020	0.000	-25.020	5.900	-7.986	0.000	-8.017	0.915
Ce ₃₆ La ₃₆ O ₁₂₆	4910	-29.296	1018.636	-30.042	272.500	-7.433	507.286	-7.880	131.891
Ce ₃₆ La ₃₆ O ₁₂₆	4730	-29.284	1030.936	-30.062	253.400	-7.399	541.136	-7.892	120.132
Ce ₃₆ La ₃₆ O ₁₂₆	3840	-29.529	785.686	-30.113	201.900	-7.529	410.873	-7.898	113.777
Ce ₃₆ La ₃₆ O ₁₂₆	3370	-29.601	714.141	-30.152	163.500	-7.602	337.782	-7.885	127.036
Ce ₃₆ La ₃₆ O ₁₂₆	3030	-29.719	596.132	-30.115	200.400	-7.562	377.355	-7.911	100.659
Ce ₃₆ La ₃₆ O ₁₂₆	2830	-29.878	436.605	-30.289	25.600	-7.718	221.432	-8.006	6.041
Ce ₃₆ La ₃₆ O ₁₂₆	2480	-29.919	395.741	-30.293	21.800	-7.733	207.141	-8.006	5.527
Ce ₃₆ La ₃₆ O ₁₂₆	2290	-30.005	309.768	-30.305	10.200	-7.789	151.009	-8.008	3.864
Ce ₃₆ La ₃₆ O ₁₂₆	1750	-30.055	259.536	-30.310	4.500	-7.802	138.005	-8.011	1.005
Ce ₃₆ La ₃₆ O ₁₂₆	100	-30.302	13.355	-30.314	0.700	-7.933	7.000	-8.012	0.018
Ce ₃₆ La ₃₆ O ₁₂₆	0	-30.315	0.000	-30.315	0.000	-7.940	0.000	-8.012	0.000

Tabela 6 – Cálculos de energia de formação de vacâncias (E_{defeito}) via DFT, onde $E_{\text{tot}}^{\text{DFT}}$ e $E_{\text{tot}}^{\text{DFT}*}$ são as energias totais de cálculos de otimização e cálculos *single-point*. Os ΔE são as variações de energia. m_{tot} e $m_{\text{tot}*}$ são os momentos magnéticos para cálculos de otimização e *single-point* dados em Bohr magneton. E_{cluster} é a energia total do *nanocluster* sem defeito. Todas as energias foram normalizadas pelo número de átomos. Por fim, R_{O} é a distância em que o O foi removido em relação ao centro geométrico.

Nanocluster	$E_{\text{tot}}^{\text{DFT}}$ (eV)	ΔE^{DFT} (meV)	$E_{\text{tot}}^{\text{DFT}*}$ (eV)	$\Delta E^{\text{DFT}*}$ (meV)	m_{tot} (μ_{B})	$m_{\text{tot}*}$ (μ_{B})	E_{cluster} (eV)	E_{defeito} (eV)	R_{O} (\AA)
Ce ₄₀ O ₇₉	-7.7820	-0.597	-7.7663	8.412	2.00	0.00	-7.8388	2.095	2.532
Ce ₄₀ O ₇₉	-7.7804	0.403	-7.7699	9.412	2.00	2.00	-7.8388	2.293	6.654
Ce ₄₀ O ₇₉	-7.7910	1.403	-7.7655	10.412	2.00	0.00	-7.8388	1.026	3.707
Ce ₄₀ O ₇₉	-7.7868	2.403	-7.7562	11.412	2.00	0.00	-7.8388	1.532	3.938
Ce ₄₀ O ₇₉	-7.7788	3.403	-7.7617	12.412	2.00	0.00	-7.8388	2.477	2.060
Ce ₄₀ O ₇₉	-7.7856	4.403	-7.7580	13.412	2.00	0.00	-7.8388	1.669	1.704
Ce ₄₀ O ₇₉	-7.7869	0.000	-7.7546	16.807	2.00	0.00	-7.8388	1.522	5.101
Ce ₄₀ O ₇₉	-7.7811	6.050	-7.7604	10.992	2.00	0.00	-7.8388	2.209	6.099
Ce ₄₀ O ₇₉	-7.7862	0.504	-7.7714	0.000	2.00	2.00	-7.8388	1.596	7.806
Ce ₄₀ O ₇₉	-7.7766	10.151	-7.7595	11.899	2.00	0.52	-7.8388	2.743	5.417
La ₄₀ O ₅₉	-7.9478	16.788	-7.9424	11.394	0.00	0.00	-8.0590	6.342	0.537
La ₄₀ O ₅₉	-7.9537	12.950	-7.9463	7.556	0.00	0.00	-8.0590	5.753	3.831
La ₄₀ O ₅₉	-7.9523	6.990	-7.9472	6.586	0.00	0.00	-8.0590	5.897	3.106
La ₄₀ O ₅₉	-7.9595	0.000	-7.9538	0.000	0.00	0.00	-8.0590	5.187	7.392
La ₄₀ O ₅₉	-7.9569	2.748	-7.9478	6.040	0.00	0.00	-8.0590	5.441	5.444
Ce ₂₀ La ₂₀ O ₆₉	-7.9685	0.009	-7.9495	0.019	2.00	0.00	-8.0419	3.334	3.036
Ce ₂₀ La ₂₀ O ₆₉	-7.9743	0.003	-7.9483	0.020	2.00	2.00	-8.0419	2.705	5.871
Ce ₂₀ La ₂₀ O ₆₉	-7.9713	0.006	-7.9532	0.015	2.00	2.00	-8.0419	3.031	6.172
Ce ₂₀ La ₂₀ O ₆₉	-7.9818	-0.005	-7.9615	0.007	2.00	0.00	-8.0419	1.882	2.608
Ce ₂₀ La ₂₀ O ₆₉	-7.9685	0.009	-7.9685	0.000	0.00	0.00	-8.0419	3.336	4.922
Ce ₂₀ La ₂₀ O ₆₉	-7.9752	0.002	-7.9573	0.011	2.00	2.00	-8.0419	2.610	2.627
Ce ₂₀ La ₂₀ O ₆₉	-7.9721	0.005	-7.9569	0.012	2.00	0.00	-8.0419	2.941	3.821
Ce ₂₀ La ₂₀ O ₆₉	-7.9676	0.010	-7.9543	0.014	0.00	0.00	-8.0419	3.432	5.077
Ce ₂₀ La ₂₀ O ₆₉	-7.9698	0.007	-7.9519	0.017	2.00	0.11	-8.0419	3.195	3.684
Ce ₂₀ La ₂₀ O ₆₉	-7.9771	0.000	-7.9488	0.020	2.00	2.00	-8.0419	2.400	6.859
Ce ₂₀ La ₂₀ O ₆₉	-7.9749	0.002	-7.9479	0.021	2.00	2.00	-8.0419	2.638	6.736
Ce ₂₀ La ₂₀ O ₆₉	-7.9557	0.021	-7.9484	0.020	2.00	0.00	-8.0419	4.733	0.198
Ce ₂₀ La ₂₀ O ₆₉	-7.9690	0.008	-7.9477	0.021	2.00	0.00	-8.0419	3.278	4.869
Ce ₂₀ La ₂₀ O ₆₉	-7.9738	0.003	-7.9622	0.006	2.00	2.00	-8.0419	2.757	7.796

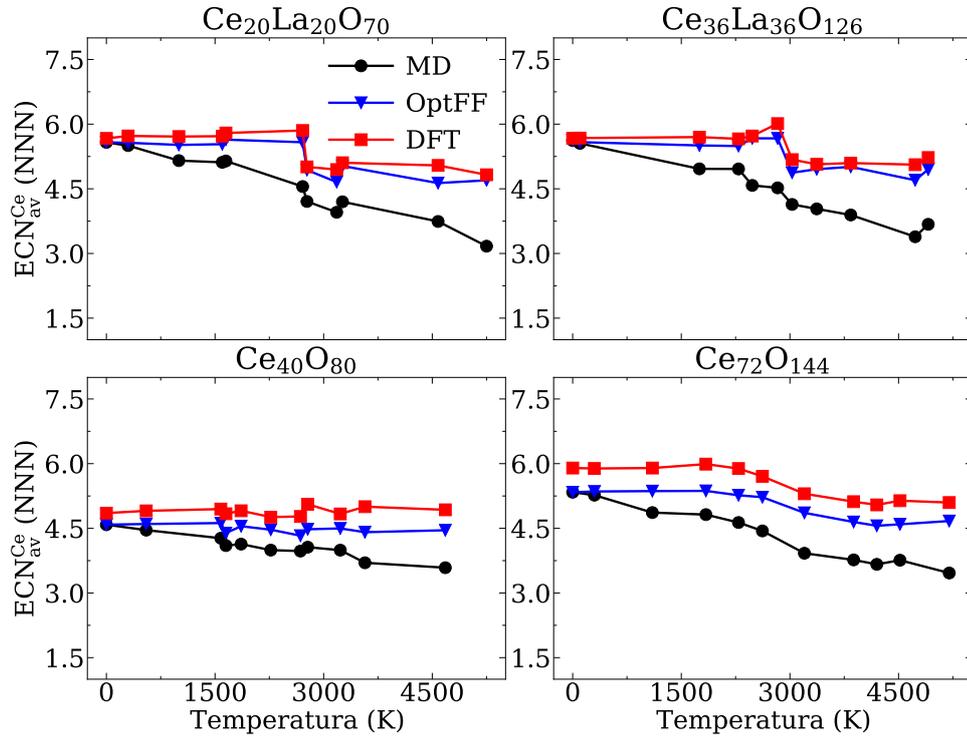
APÊNDICE F – COORDENAÇÃO E COMPRIMENTOS DE LIGAÇÃO

Figura 23 – Comprimento de ligação para os átomos de oxigênio (d_{av}^O) para as configurações da MD, OptFF e DFT.



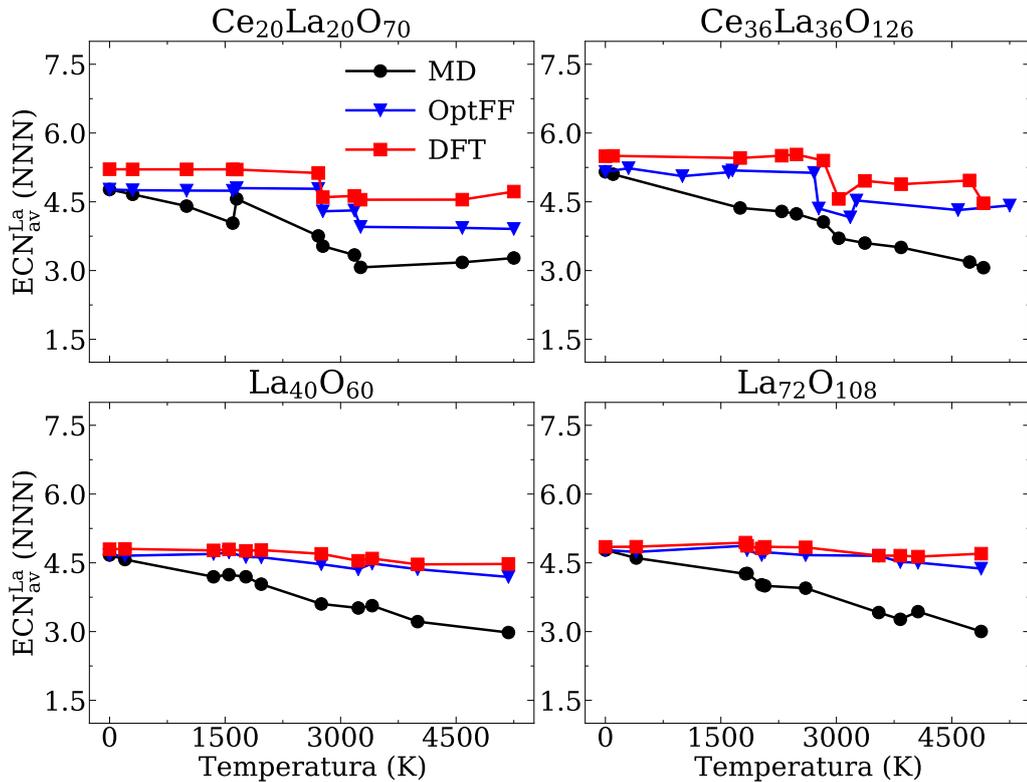
Fonte: Autoria própria.

Figura 24 – Número de coordenação efetiva para os átomos de cério (ECN_{av}^{Ce}) para as estruturas da MD, OptFF e DFT.



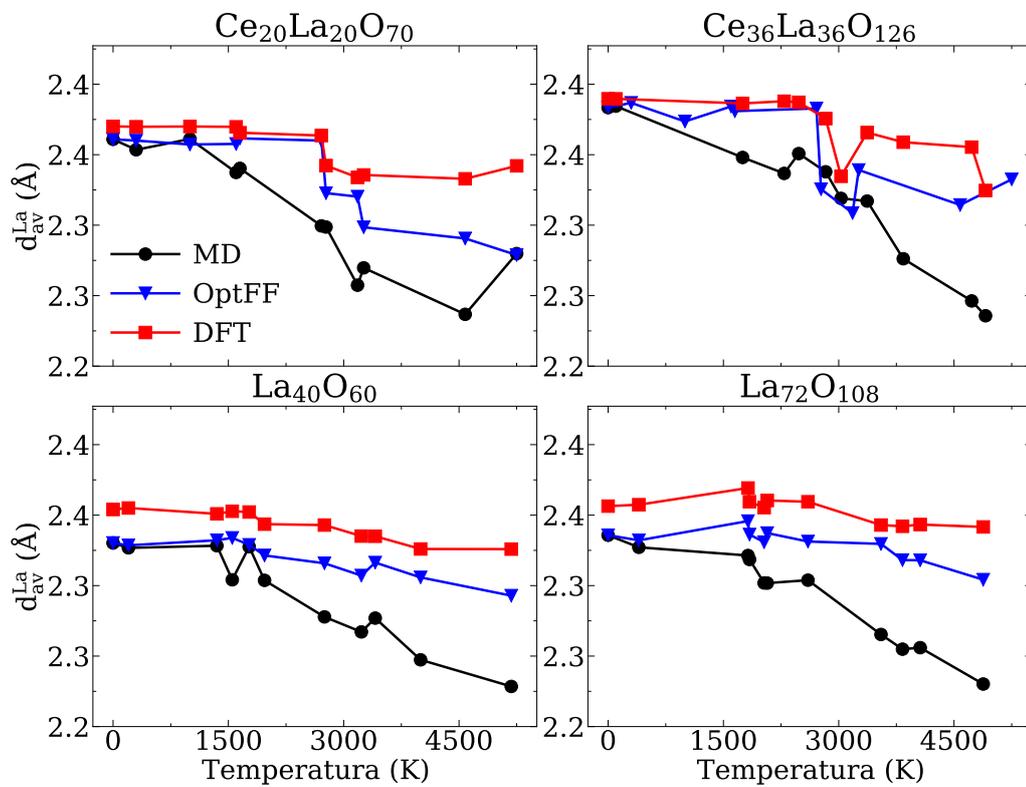
Fonte: Autoria própria.

Figura 25 – Número de coordenação efetiva para os átomos de lantânio (ECN_{av}^{La}) para as estruturas da MD, OptFF e DFT.



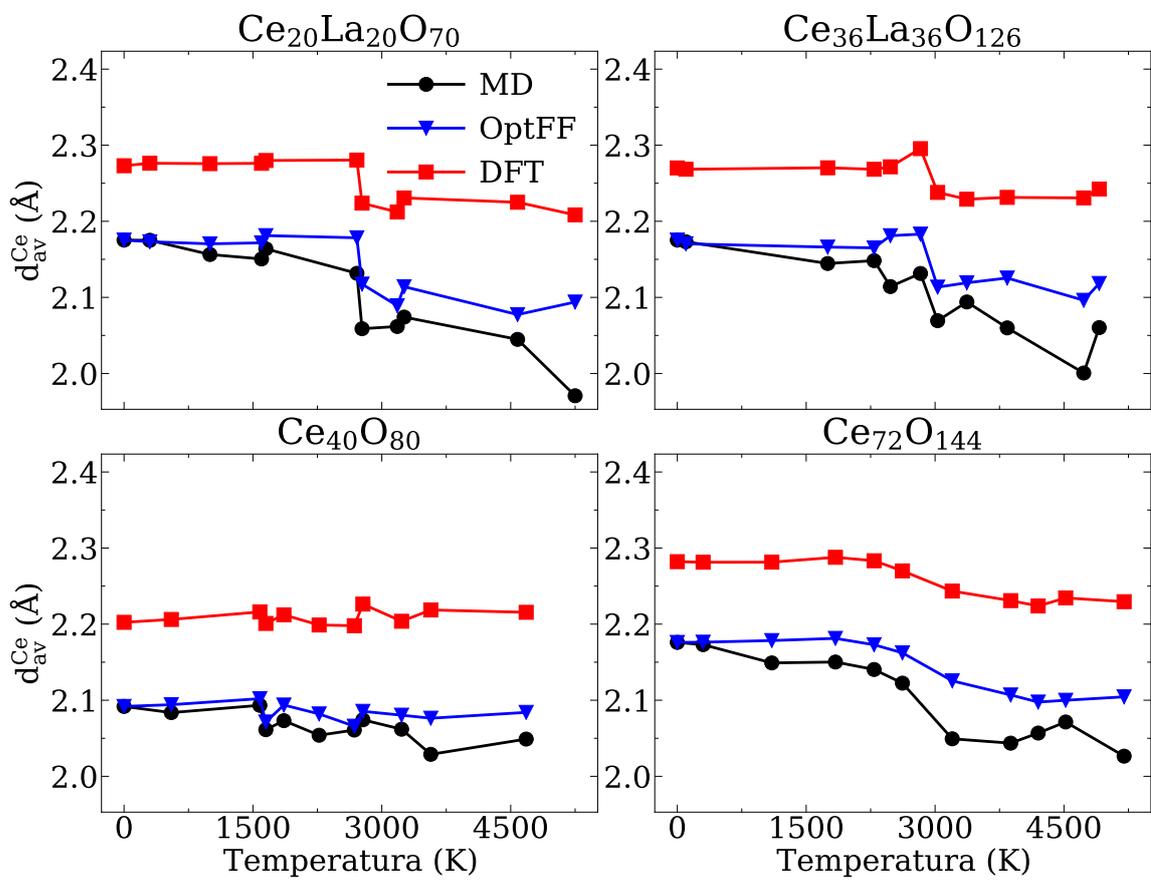
Fonte: Autoria própria.

Figura 26 – Comprimento de ligação para os átomos de lantânio (d_{av}^{La}) para as estruturas da MD, OptFF e DFT.



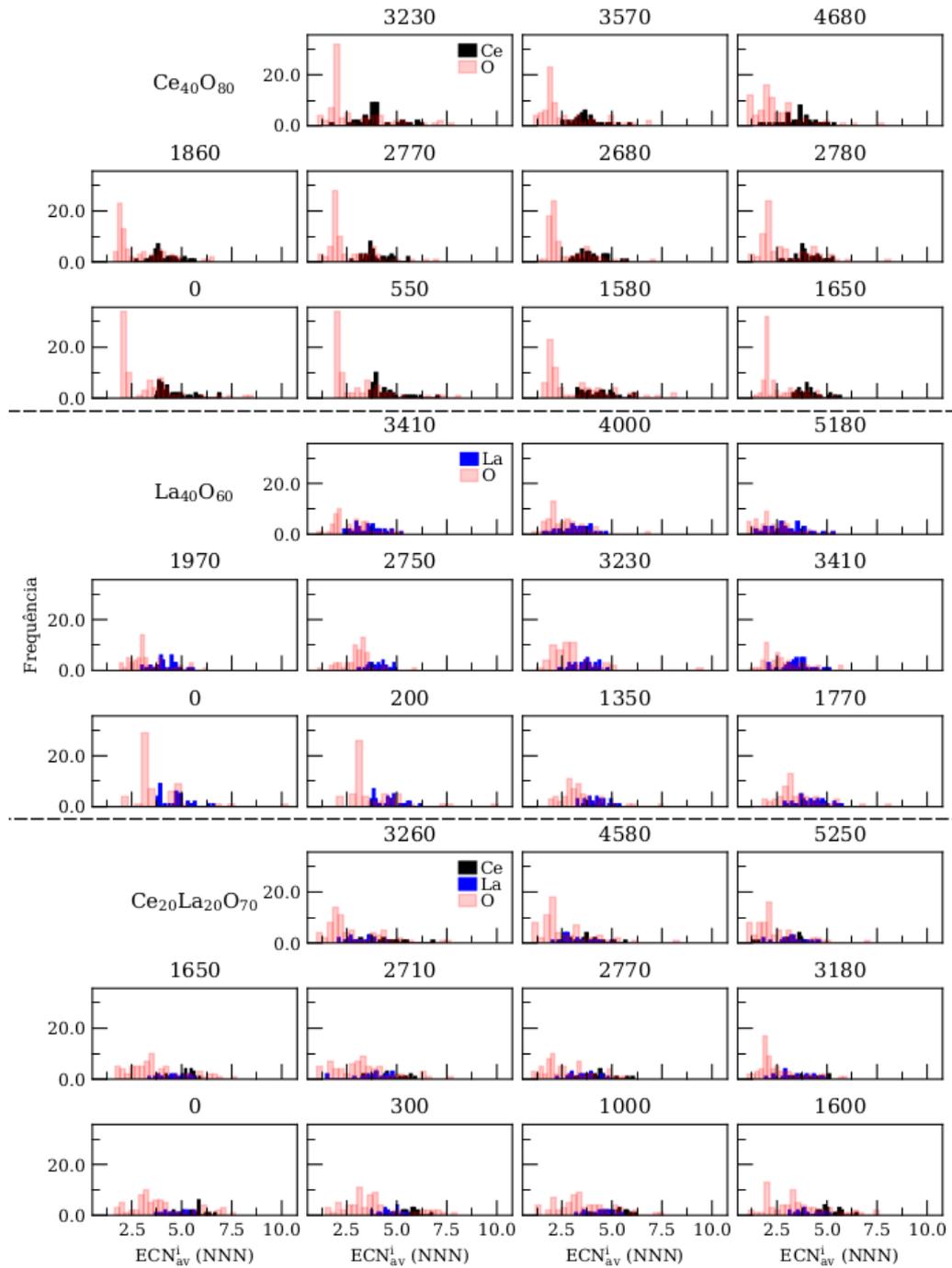
Fonte: Autoria própria.

Figura 27 – Comprimento de ligação para os átomos de cério (d_{av}^{Ce}) para as estruturas da MD, OptFF e DFT.



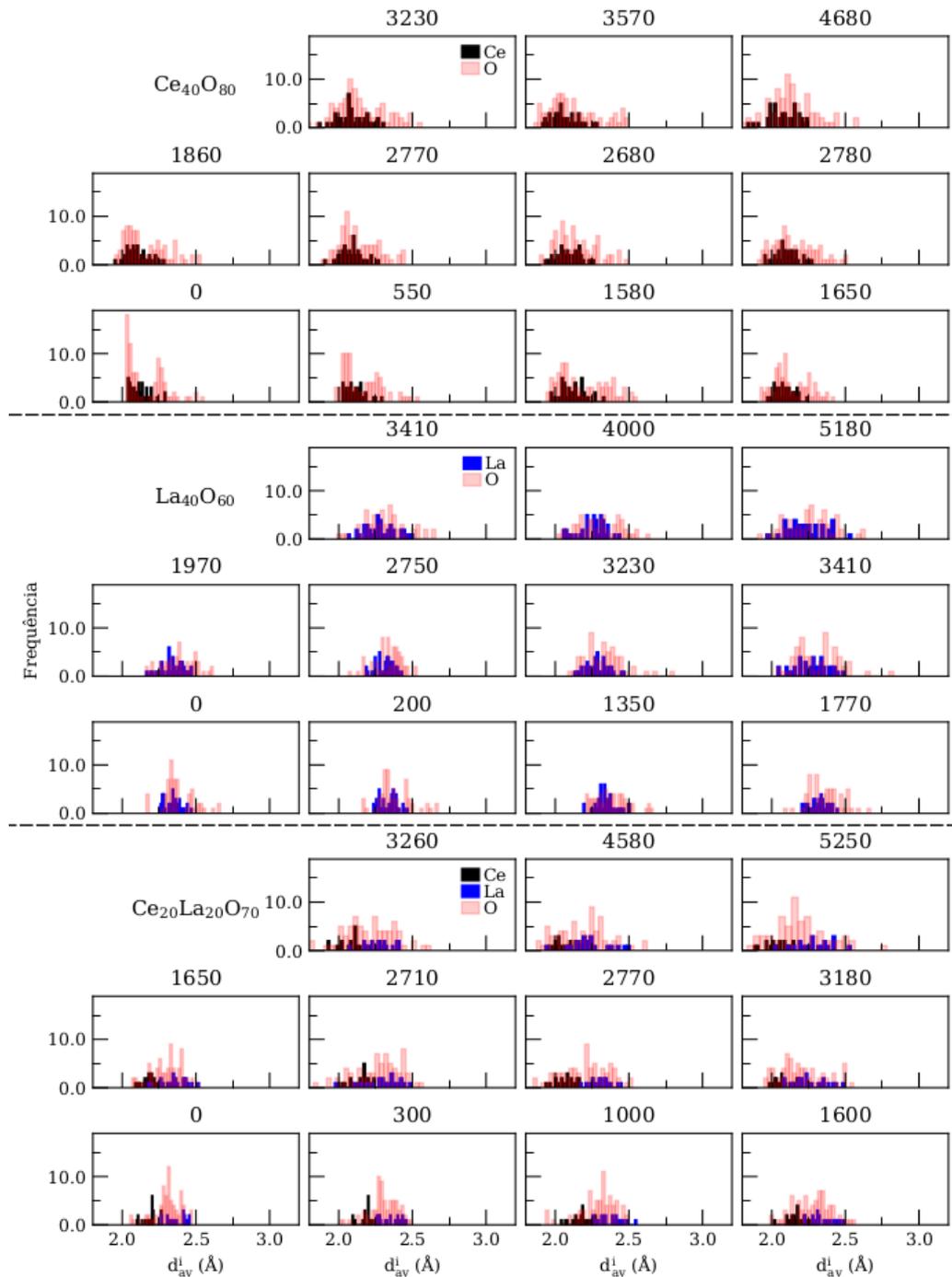
Fonte: Autoria própria.

Figura 28 – Histograma do número de coordenação efetiva (ECN_w^i) para as estruturas da MD: $Ce_{40}O_{80}$, $La_{40}O_{60}$ e $Ce_{20}La_{20}O_{70}$. Os labels em cada subplot são as temperaturas em Kelvin.



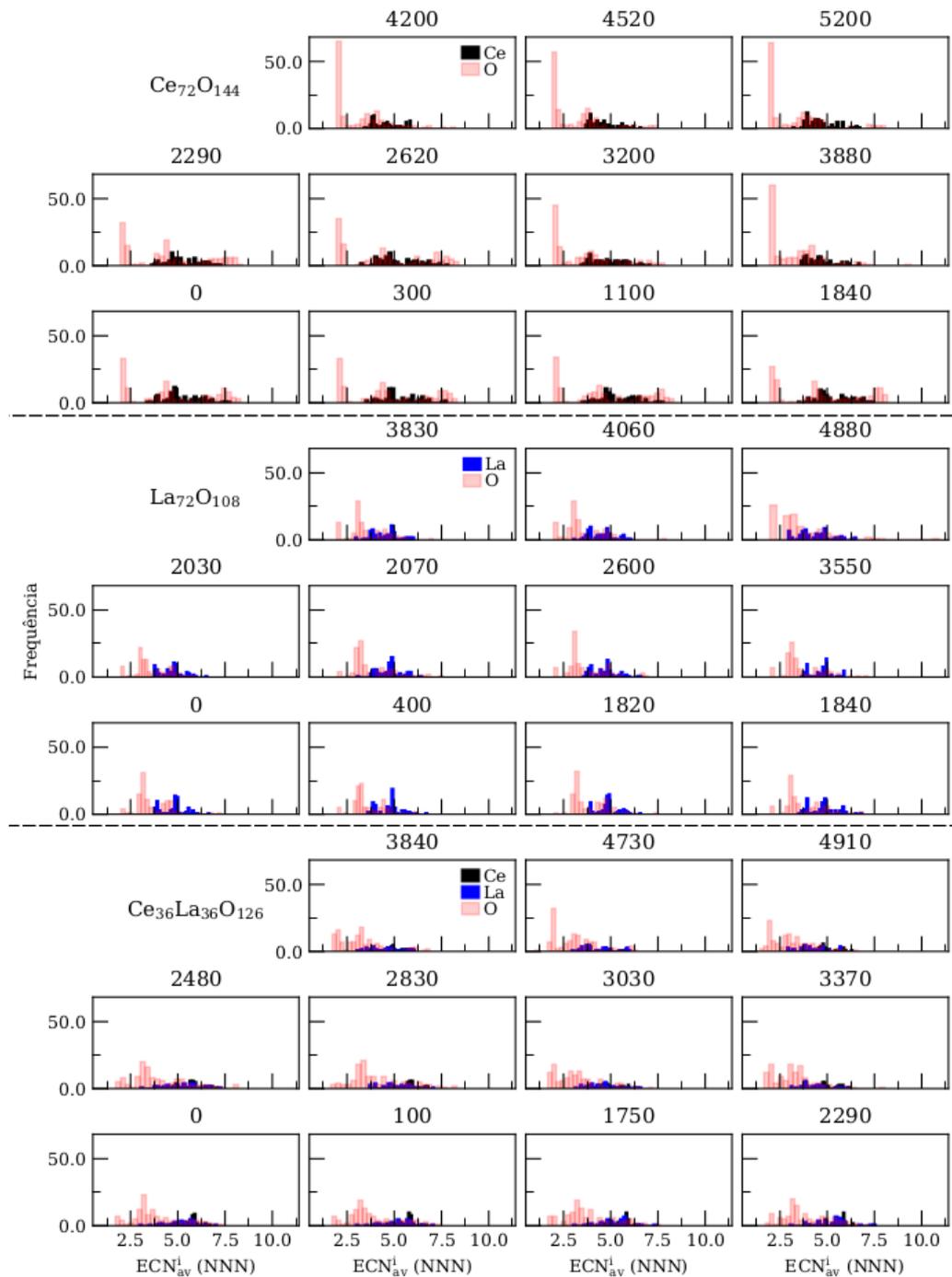
Fonte: Autoria própria.

Figura 29 – Histograma do comprimento de ligação (d_w^i) para as estruturas da MD: $Ce_{40}O_{80}$, $La_{40}O_{60}$ e $Ce_{20}La_{20}O_{70}$. Os labels em cada *subplot* são as temperaturas em Kelvin.



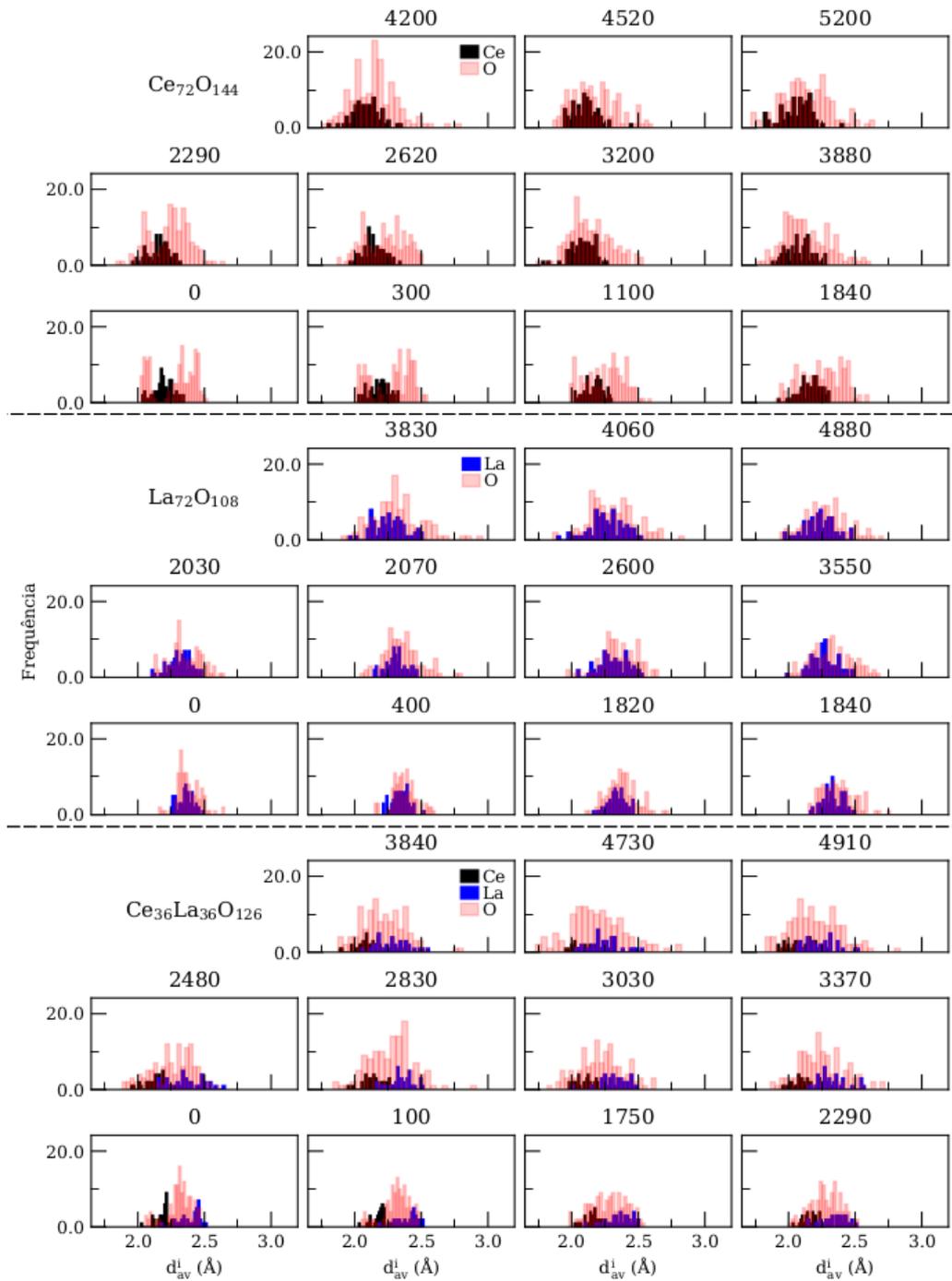
Fonte: Autoria própria.

Figura 30 – Histograma do número de coordenação efetiva (ECN_w^i) para as estruturas da MD: $Ce_{72}O_{144}$, $La_{72}O_{108}$, e $Ce_{36}La_{36}O_{126}$. Os labels em cada subplot são as temperaturas em Kelvin.



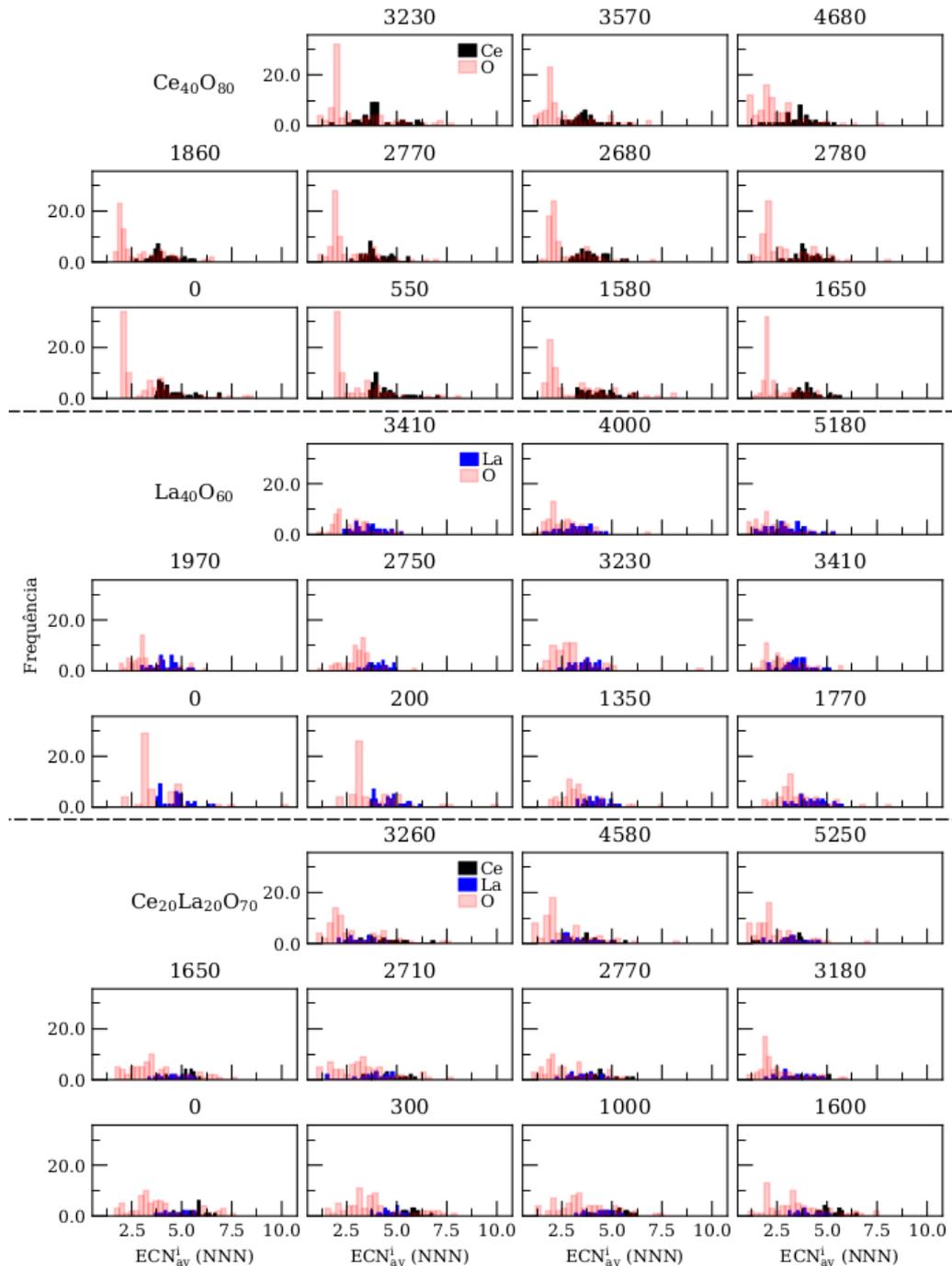
Fonte: Autoria própria.

Figura 31 – Histograma do comprimento de ligação (d_w^i) para as estruturas da MD: $Ce_{72}O_{144}$, $La_{72}O_{108}$ e $Ce_{36}La_{36}O_{126}$. Os labels em cada *subplot* são as temperaturas em Kelvin.



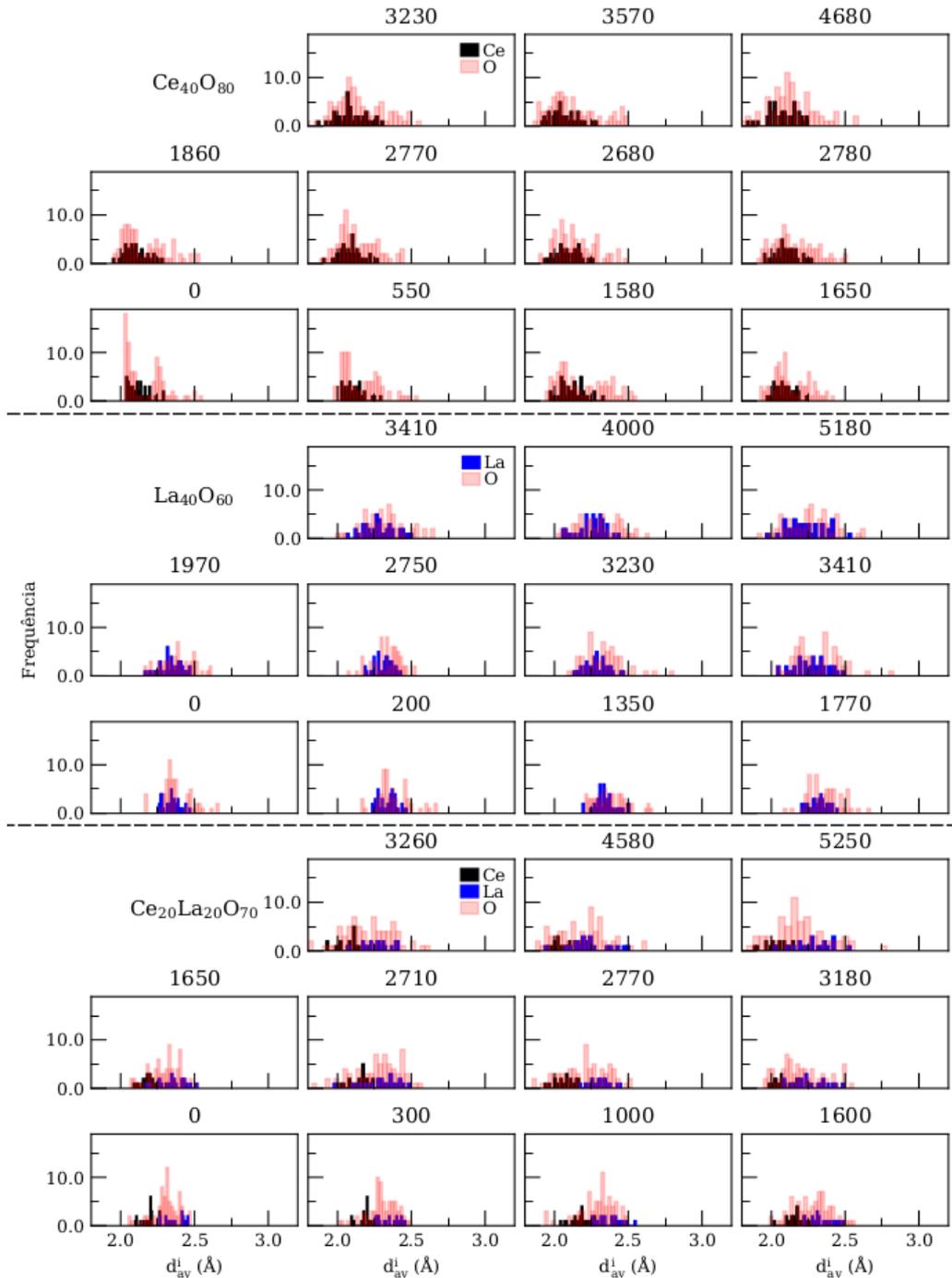
Fonte: Autoria própria.

Figura 32 – Histograma do número de coordenação efetiva (ECN_w^i) para as estruturas da DFT: $Ce_{40}O_{80}$, $La_{40}O_{60}$ e $Ce_{20}La_{20}O_{70}$. Os labels em cada subplot são as temperaturas em Kelvin.



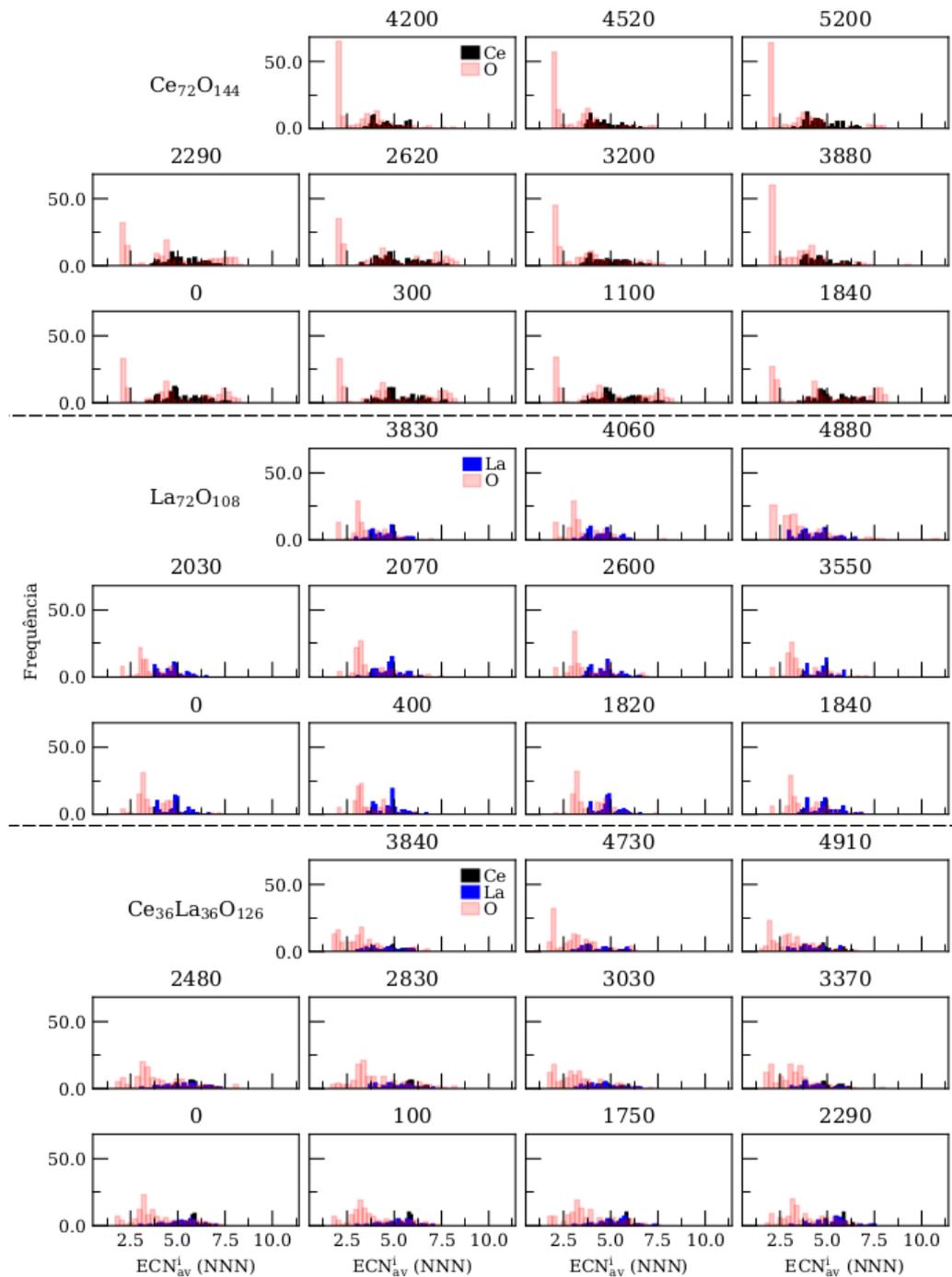
Fonte: Autoria própria.

Figura 33 – Histograma do comprimento de ligação (d_w^i) para as estruturas da DFT: $Ce_{40}O_{80}$, $La_{40}O_{60}$ e $Ce_{20}La_{20}O_{70}$. Os labels em cada *subplot* são as temperaturas em Kelvin.



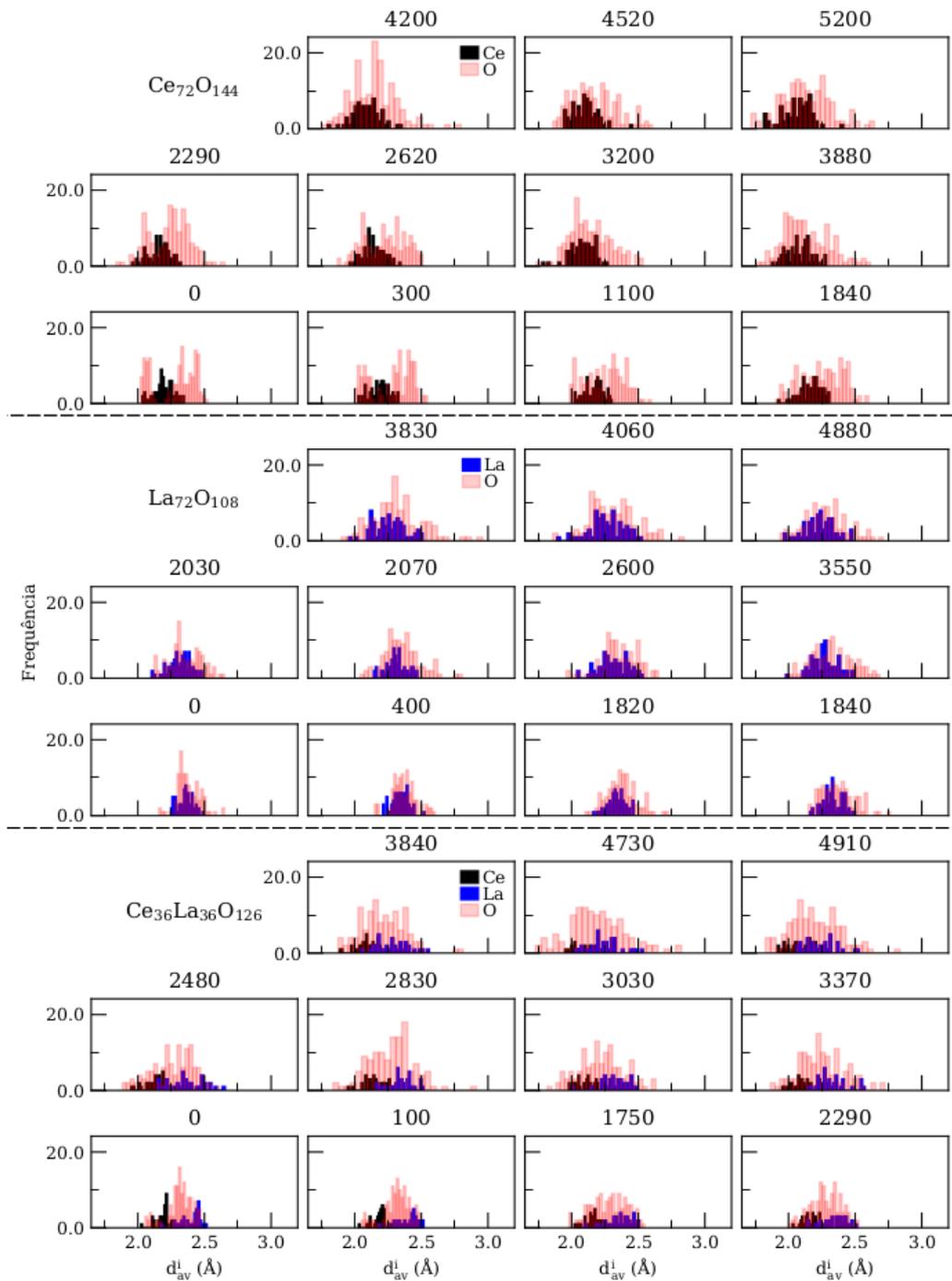
Fonte: Autoria própria.

Figura 34 – Histograma do número de coordenação efetiva (ECN_w^i) para as estruturas da DFT: $Ce_{72}O_{144}$, $La_{72}O_{108}$ e $Ce_{36}La_{36}O_{126}$. Os *labels* em cada *subplot* são as temperaturas em Kelvin.



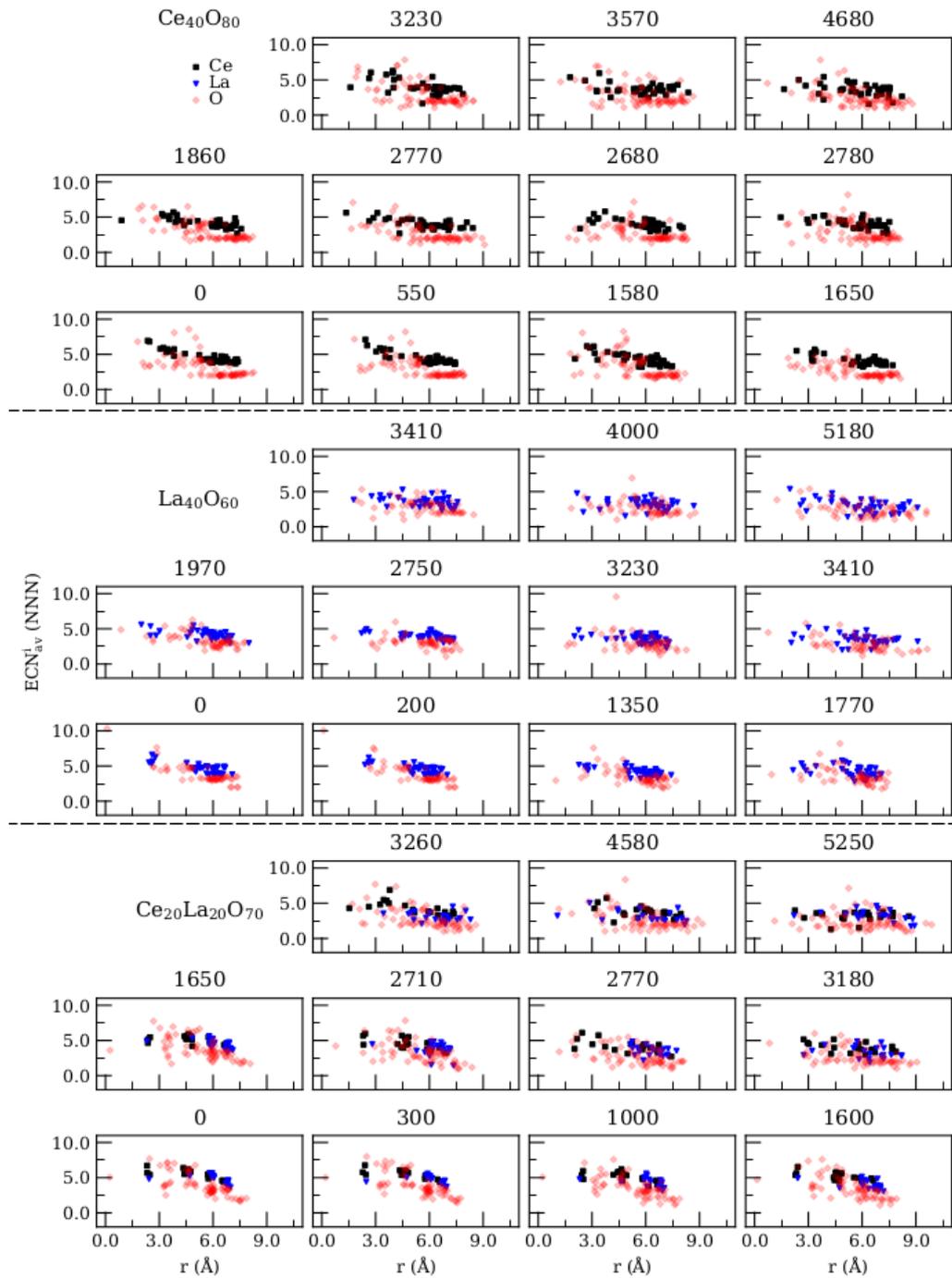
Fonte: Autoria própria.

Figura 35 – Histograma do comprimento de ligação (d_{av}^i) para as estruturas da DFT: $Ce_{72}O_{144}$, $La_{72}O_{108}$, and $Ce_{36}La_{36}O_{126}$. Os labels em cada subplot são as temperaturas em Kelvin.



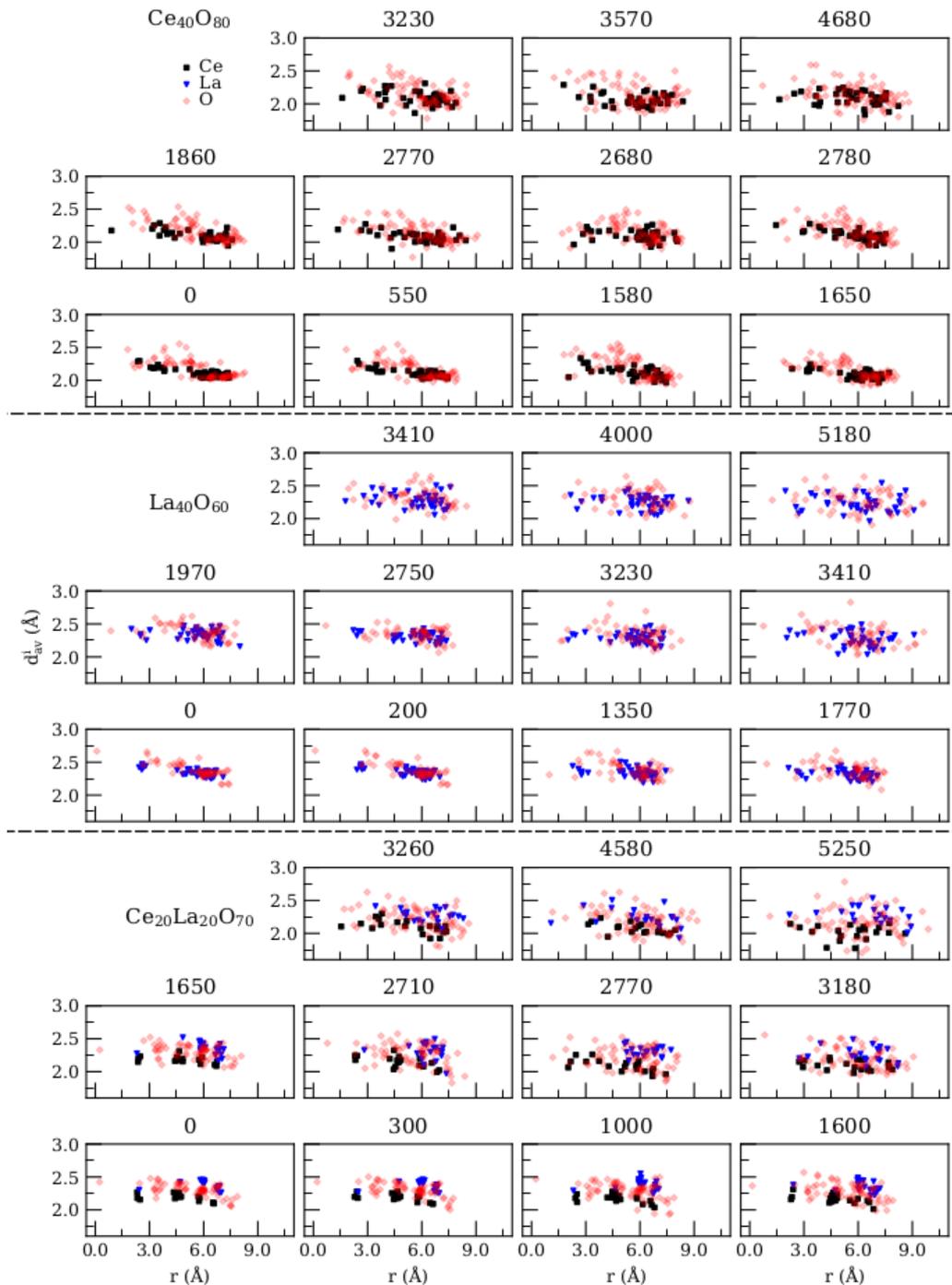
Fonte: Autoria própria.

Figura 36 – Correlação do número de coordenação efetiva (ECN_w^i) com a distância ao centro geométrico dos *nanoclusters*: $Ce_{40}O_{80}$, $La_{40}O_{60}$ e $Ce_{20}La_{20}O_{70}$ para as estruturas MD. Os *labels* em cada *subplot* são as temperaturas em Kelvin.



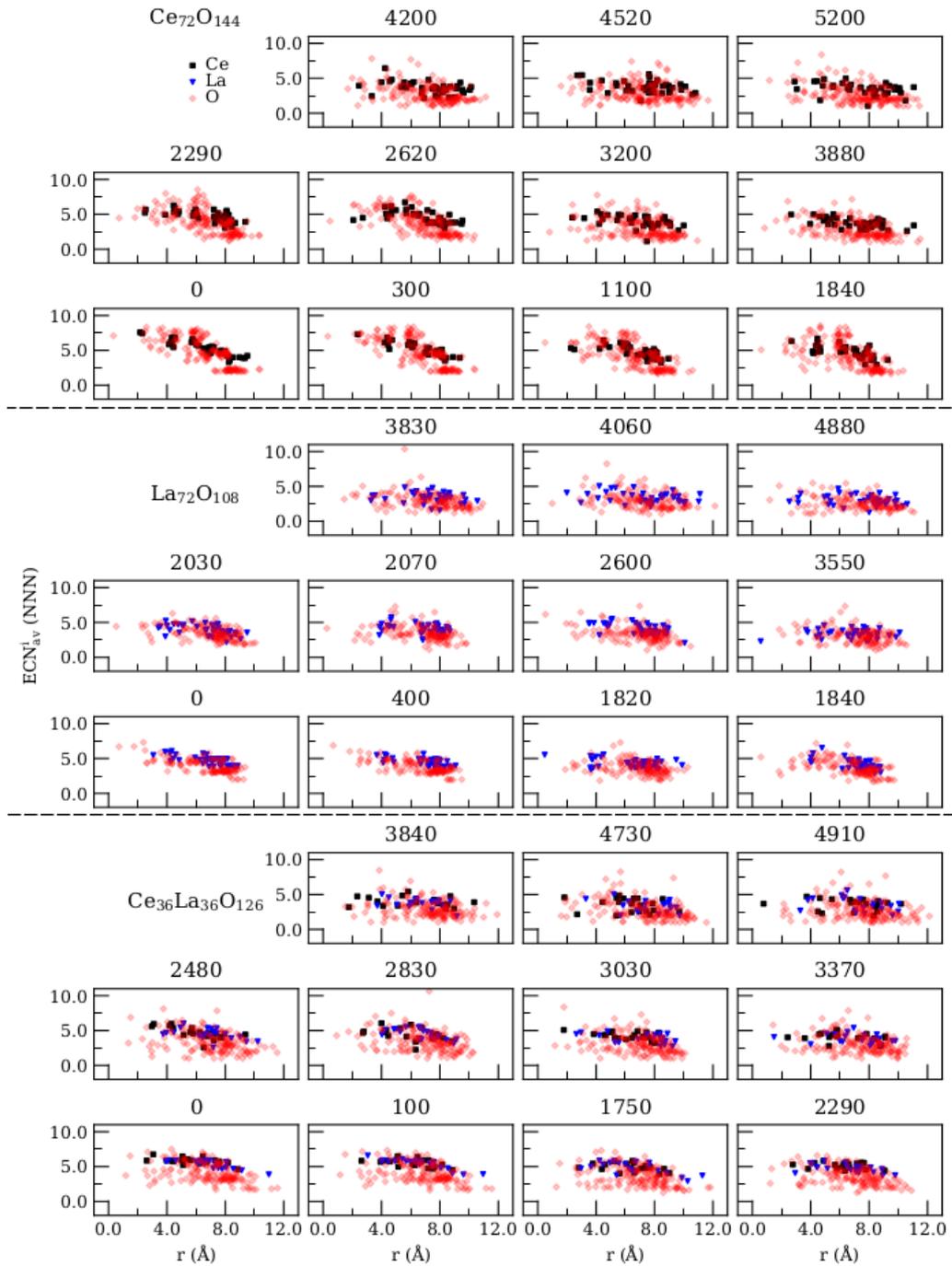
Fonte: Autoria própria.

Figura 37 – Correlação do comprimento de ligação (d_w^i) com a distância ao centro geométrico dos *nanoclusters* para as estruturas MD: $\text{Ce}_{40}\text{O}_{80}$, $\text{La}_{40}\text{O}_{60}$ e $\text{Ce}_{20}\text{La}_{20}\text{O}_{70}$. Os *labels* em cada *subplot* são as temperaturas em Kelvin.



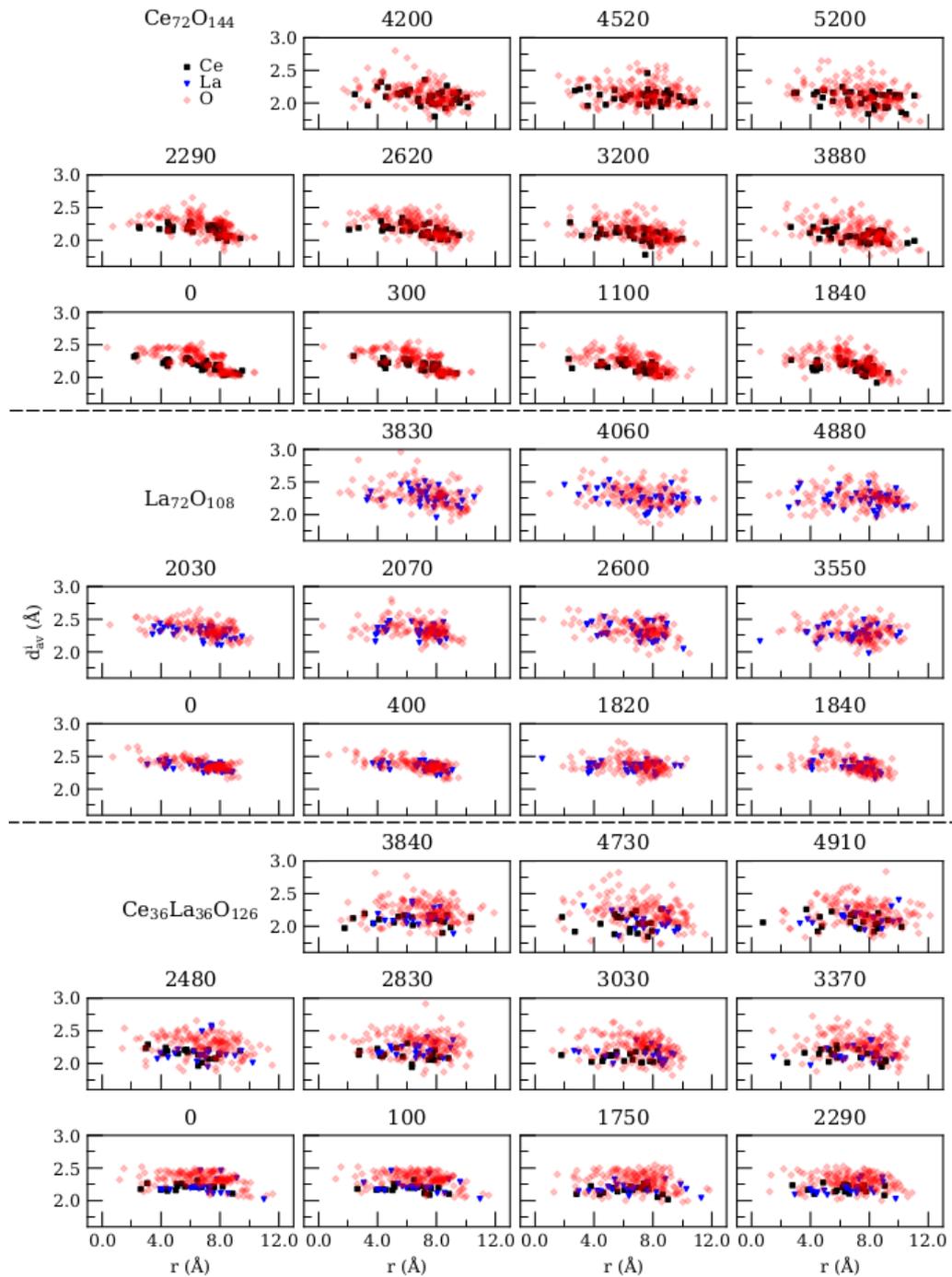
Fonte: Autoria própria.

Figura 38 – Correlação do número de coordenação efetiva (ECN_w^i) com a distância ao centro geométrico dos *nanoclusters*: $Ce_{72}O_{144}$, $La_{72}O_{108}$, e $Ce_{36}La_{36}O_{126}$ para as estruturas MD. Os *labels* em cada *subplot* são as temperaturas em Kelvin.



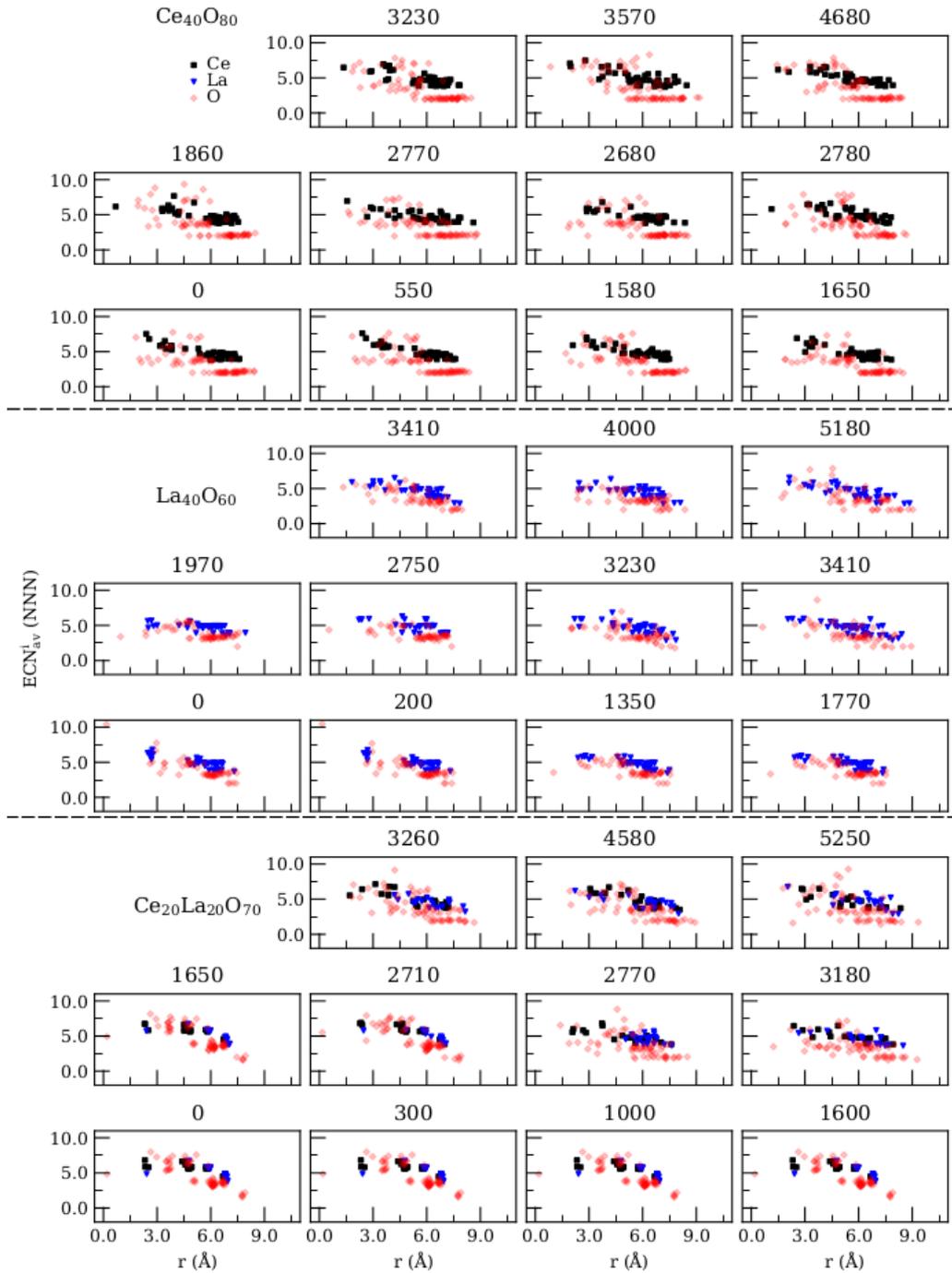
Fonte: Autoria própria.

Figura 39 – Correlação do comprimento de ligação (d_w^i) com a distância ao centro geométrico dos *nanoclusters* para as estruturas MD: $\text{Ce}_{72}\text{O}_{144}$, $\text{La}_{72}\text{O}_{108}$ e $\text{Ce}_{36}\text{La}_{36}\text{O}_{126}$. Os *labels* em cada *subplot* são as temperaturas em Kelvin.



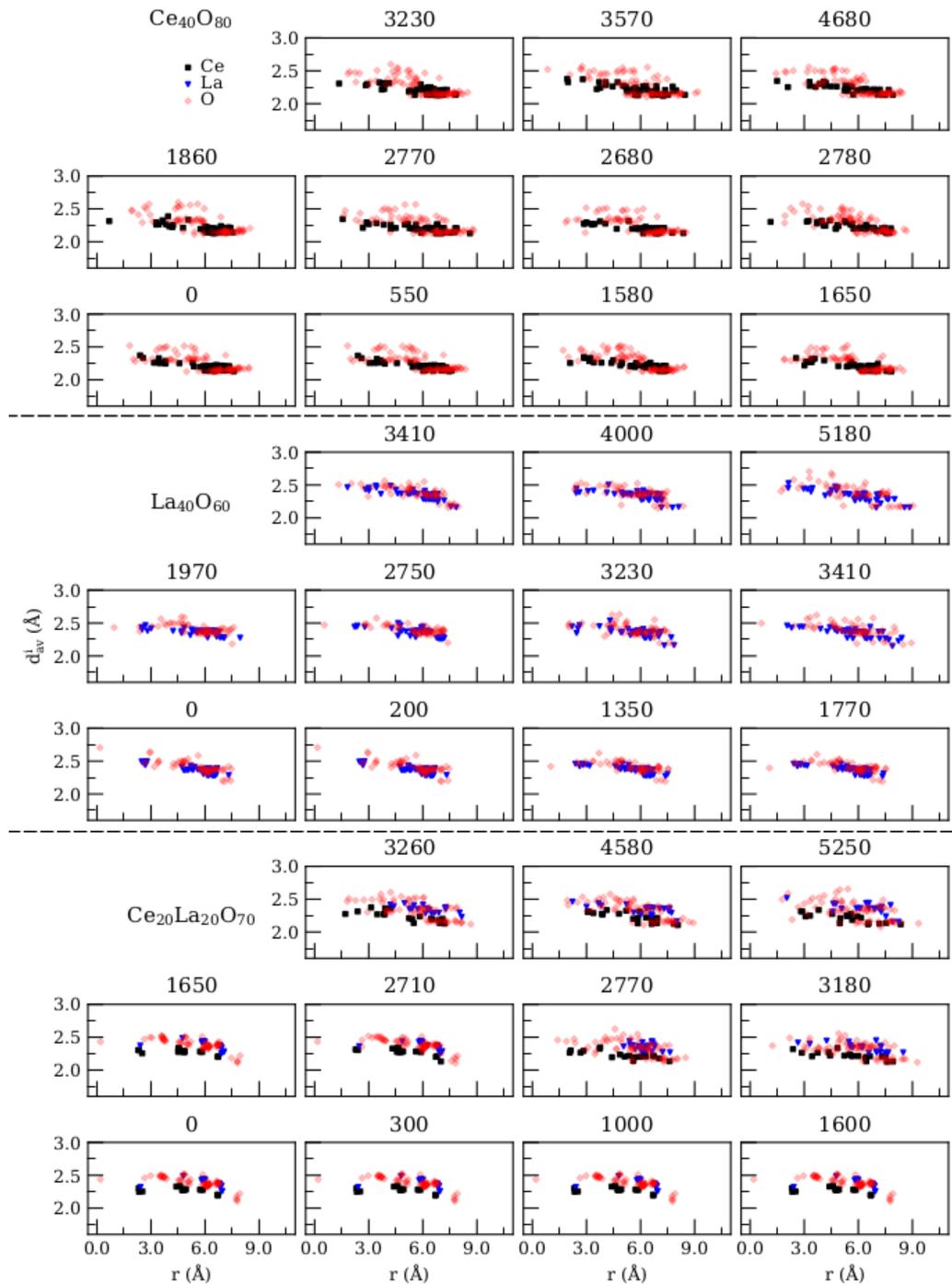
Fonte: Autoria própria.

Figura 40 – Correlação do número de coordenação efetiva (ECN_w^i) com a distância ao centro geométrico dos *nanoclusters* após cálculo de DFT: $Ce_{40}O_{80}$, $La_{40}O_{60}$ e $Ce_{20}La_{20}O_{70}$. Os *labels* em cada *subplot* são as temperaturas em Kelvin.



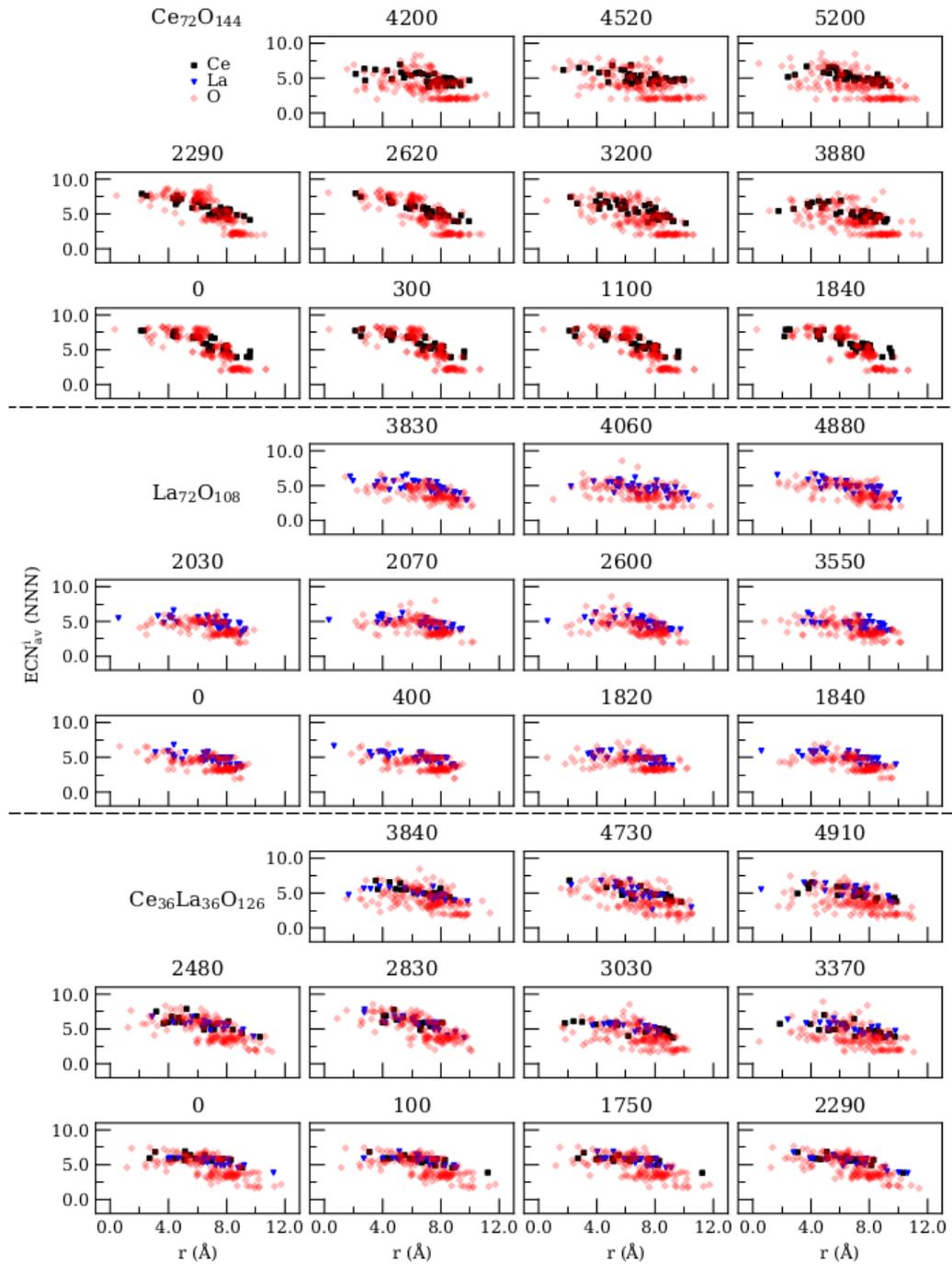
Fonte: Autoria própria.

Figura 41 – Correlação do comprimento de ligação (d_w^i) com a distância ao centro geométrico dos *nanoclusters* após cálculo de DFT: $Ce_{40}O_{80}$, $La_{40}O_{60}$ e $Ce_{20}La_{20}O_{70}$. Os *labels* em cada *subplot* são as temperaturas em Kelvin.



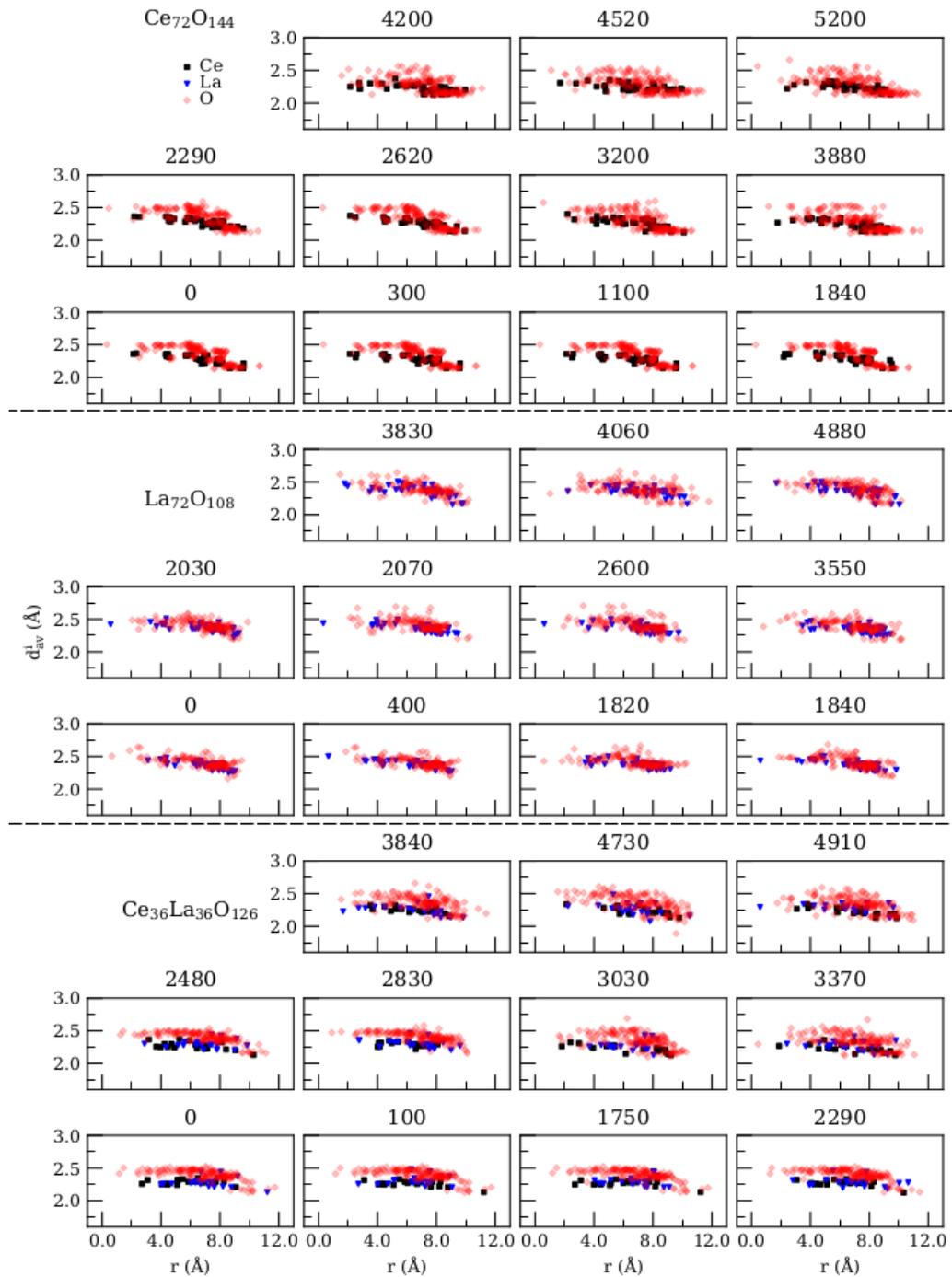
Fonte: Autoria própria.

Figura 42 – Correlação do número de coordenação efetiva (ECN_w^i) com a distância ao centro geométrico dos *nanoclusters* após cálculo de DFT: $Ce_{72}O_{144}$, $La_{72}O_{108}$ e $Ce_{36}La_{36}O_{126}$. Os *labels* em cada *subplot* são as temperaturas em Kelvin.



Fonte: Autoria própria.

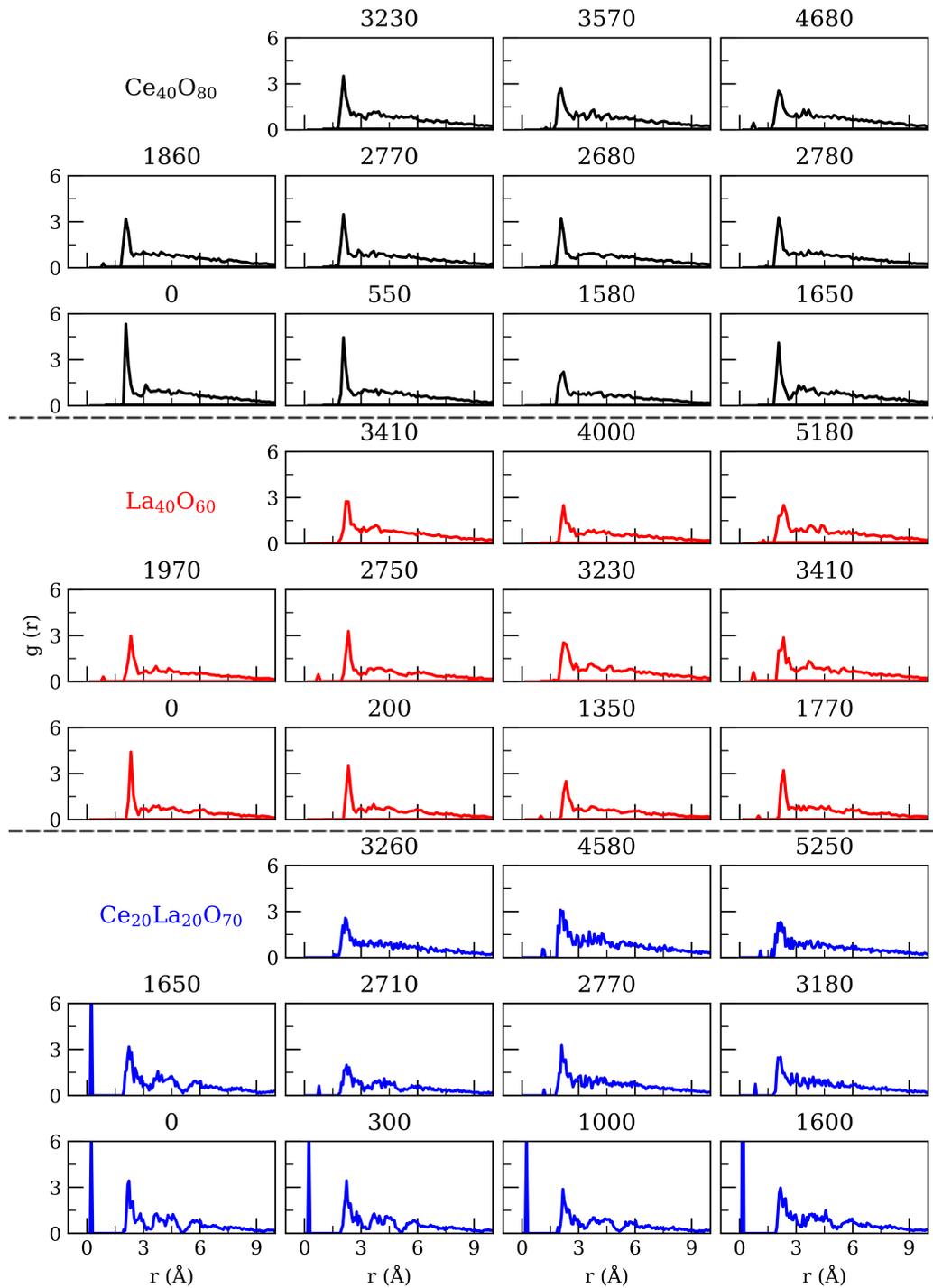
Figura 43 – Correlação do comprimento de ligação (d_w^i) com a distância ao centro geométrico dos *nanoclusters* após cálculo de DFT: $Ce_{72}O_{144}$, $La_{72}O_{108}$ e $Ce_{36}La_{36}O_{126}$. Os *labels* em cada *subplot* são as temperaturas em Kelvin.



Fonte: Autoria própria.

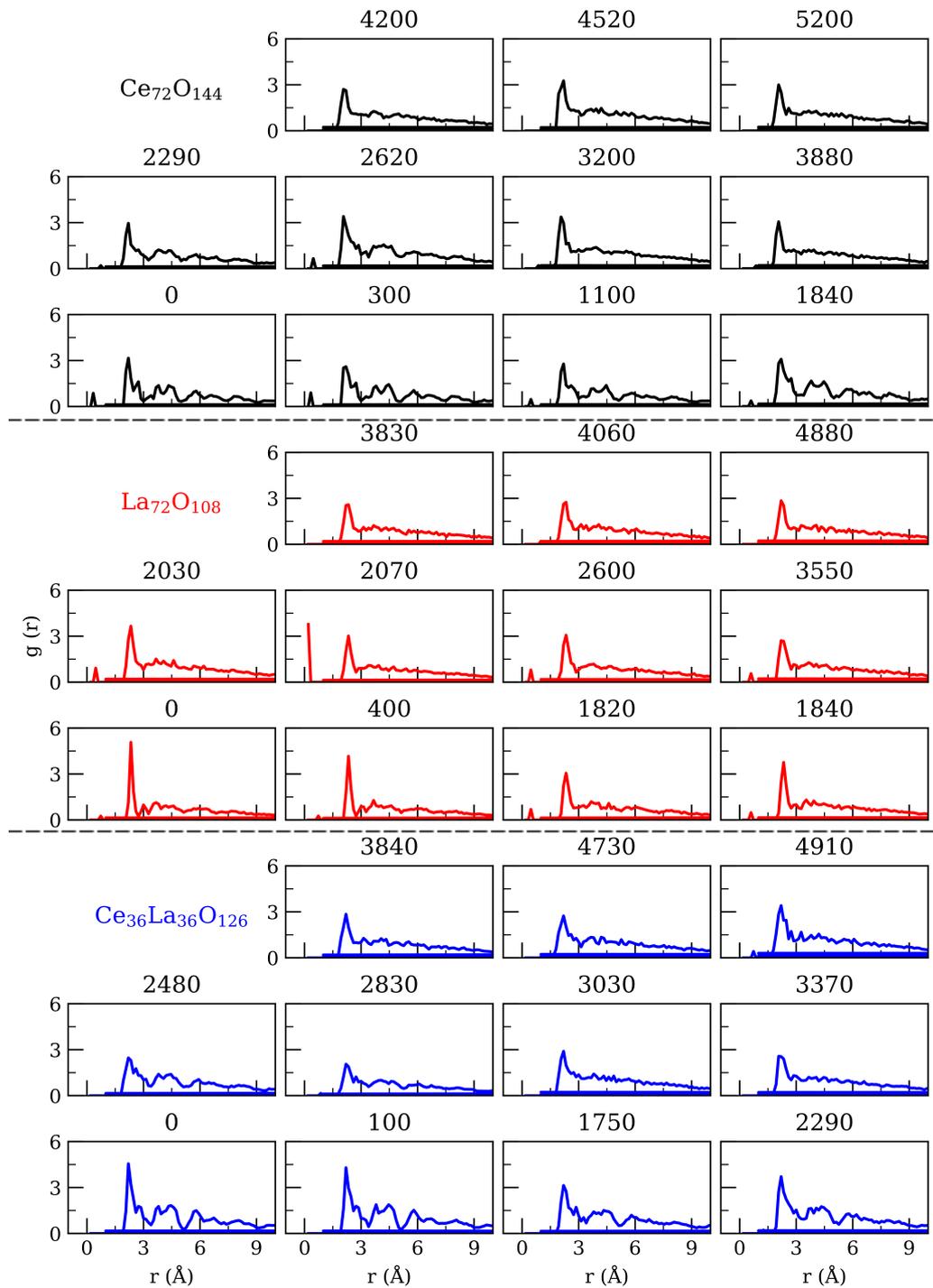
APÊNDICE G – FUNÇÕES DE DISTRIBUIÇÃO RADIAL

Figura 44 – Funções de distribuição radial para as estruturas da MD: $\text{Ce}_{40}\text{O}_{80}$, $\text{La}_{40}\text{O}_{60}$ e $\text{Ce}_{20}\text{La}_{20}\text{O}_{70}$. Os labels em cada subplot são as temperaturas em Kelvin.



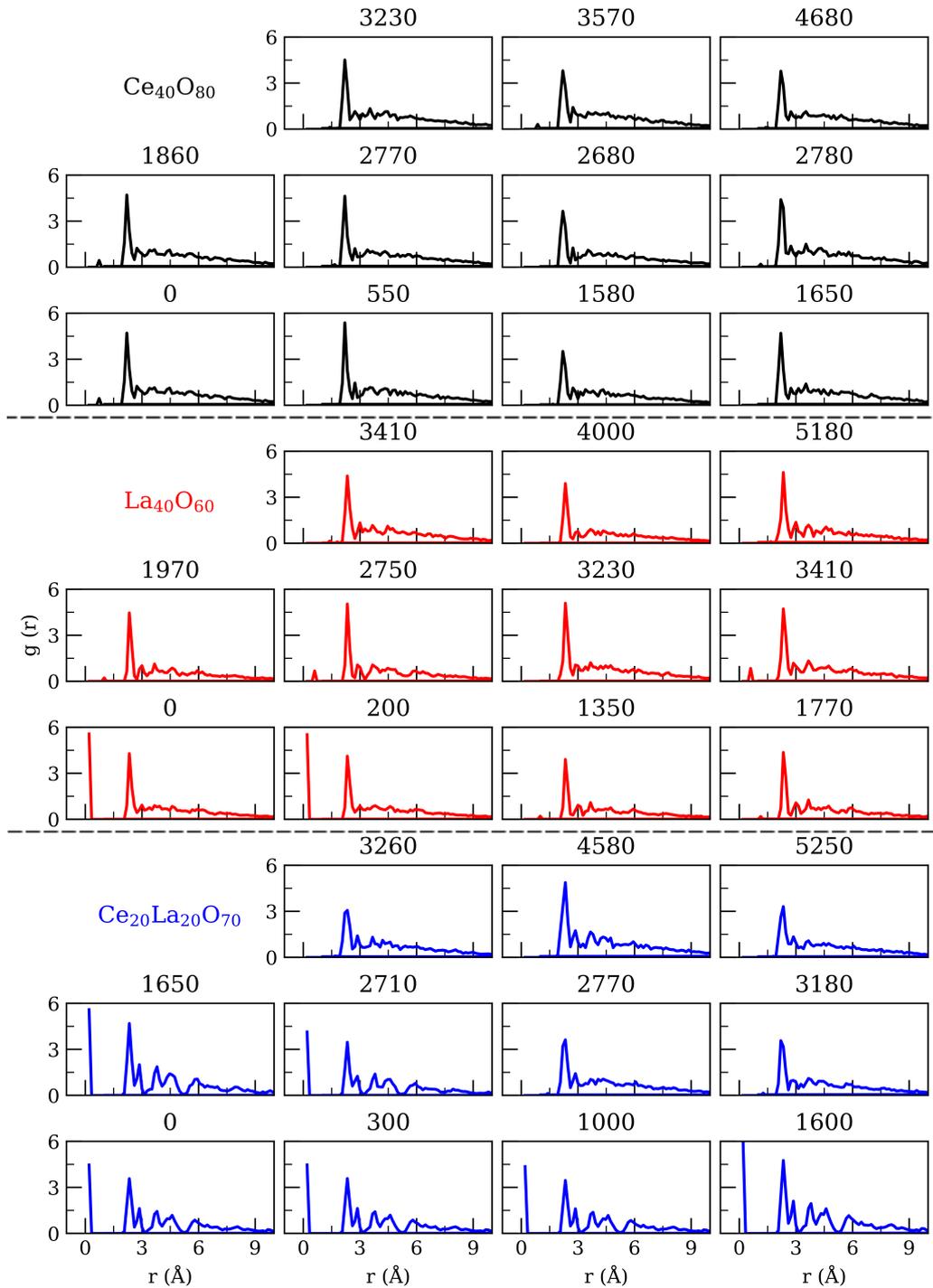
Fonte: Autoria própria.

Figura 45 – Funções de distribuição radial para as estruturas da MD: $\text{Ce}_{72}\text{O}_{144}$, $\text{La}_{72}\text{O}_{108}$ e $\text{Ce}_{36}\text{La}_{36}\text{O}_{126}$. Os labels em cada subplot são as temperaturas em Kelvin.



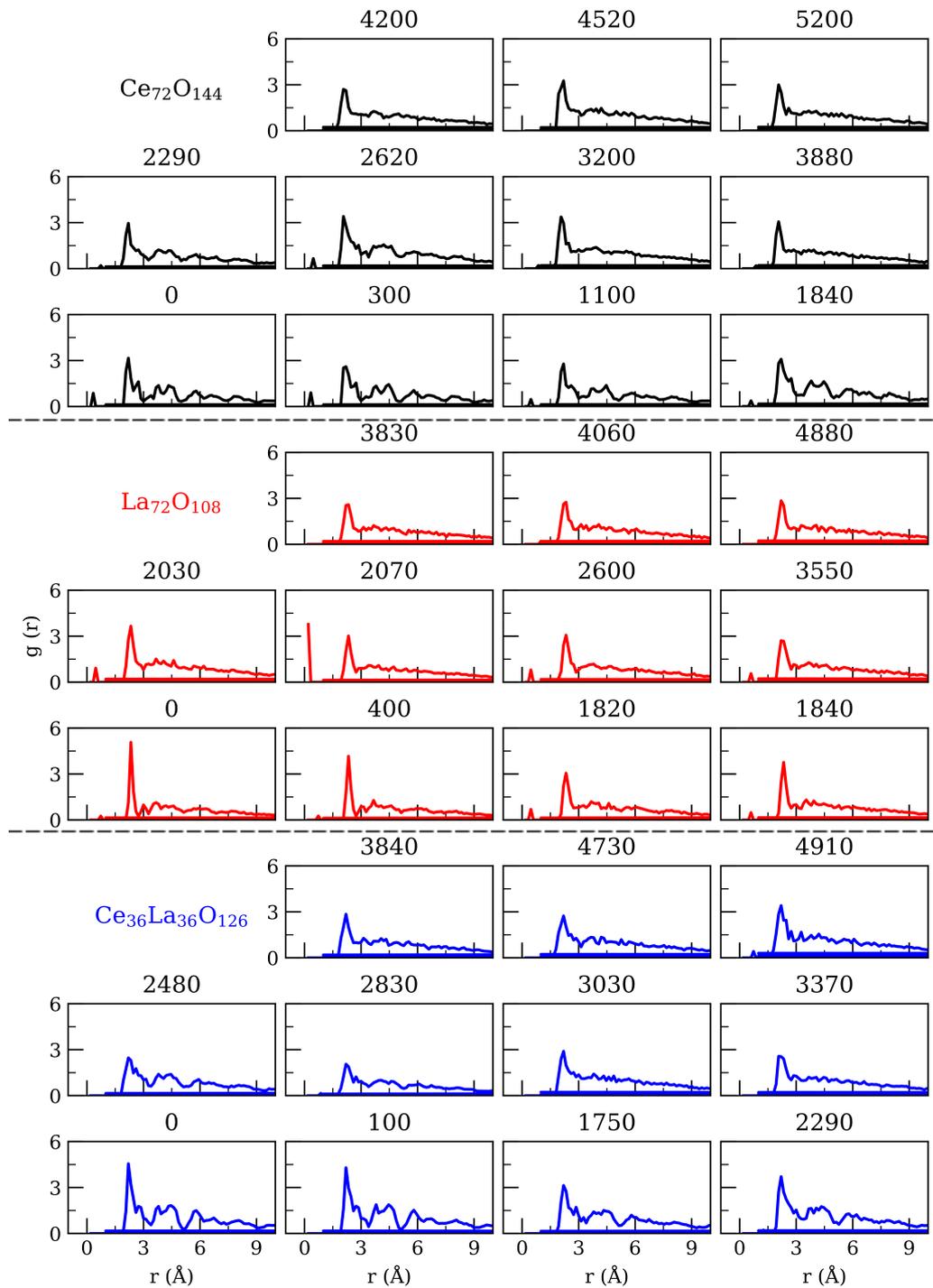
Fonte: Autoria própria.

Figura 46 – Funções de distribuição radial para as estruturas da DFT: $\text{Ce}_{40}\text{O}_{80}$, $\text{La}_{40}\text{O}_{60}$ e $\text{Ce}_{20}\text{La}_{20}\text{O}_{70}$. Os labels em cada subplot são as temperaturas em Kelvin.



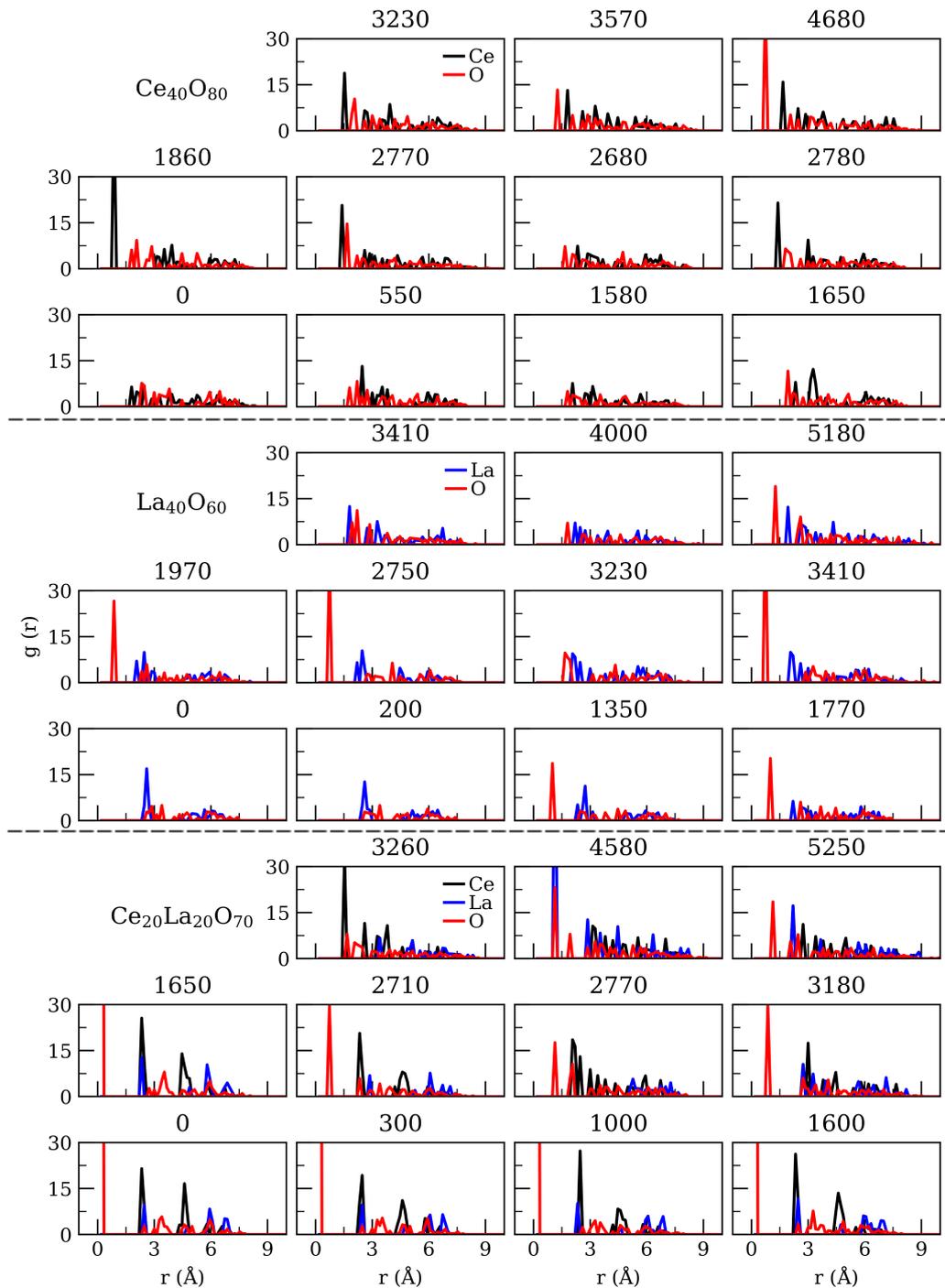
Fonte: Autoria própria.

Figura 47 – Funções de distribuição radial para as estruturas da DFT: $\text{Ce}_{72}\text{O}_{144}$, $\text{La}_{72}\text{O}_{108}$ e $\text{Ce}_{36}\text{La}_{36}\text{O}_{126}$. Os labels em cada subplot são as temperaturas em Kelvin.



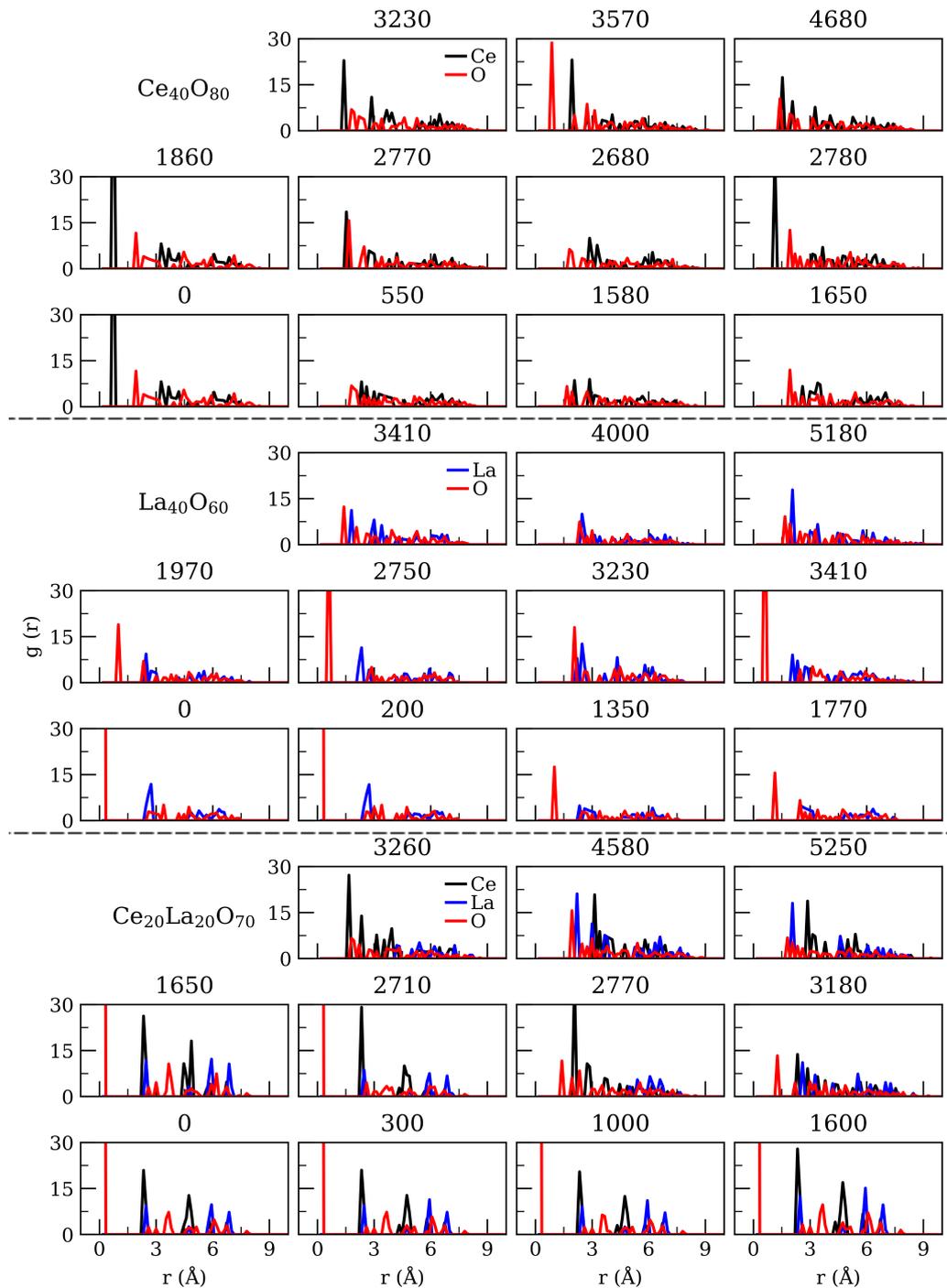
Fonte: Autoria própria.

Figura 48 – Funções de distribuição radial parcial calculadas em relação ao centro geométrico para as estruturas da MD: $\text{Ce}_{40}\text{O}_{80}$, $\text{La}_{40}\text{O}_{60}$ e $\text{Ce}_{20}\text{La}_{20}\text{O}_{70}$. Os *labels* em cada *subplot* são as temperaturas em Kelvin.



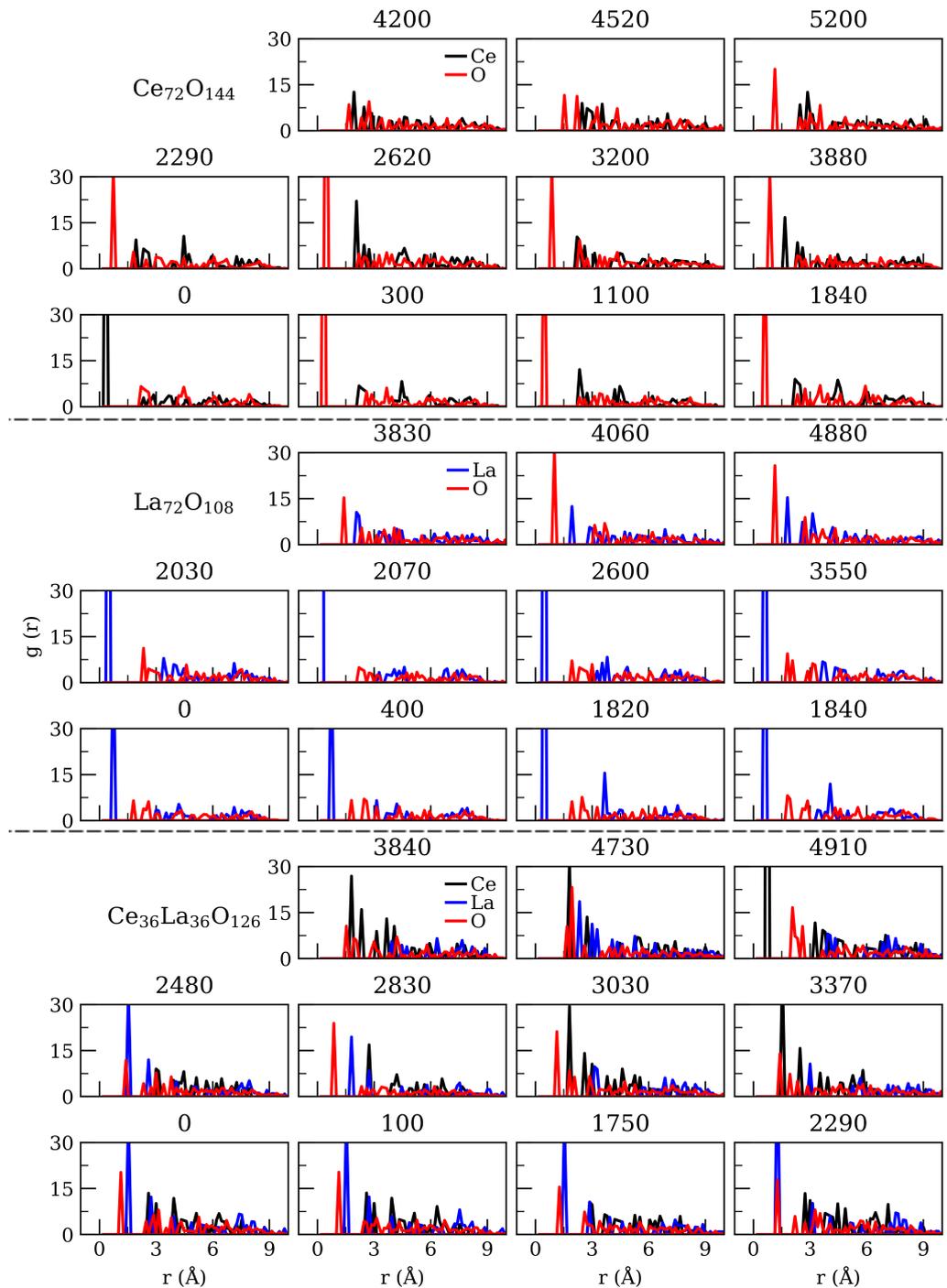
Fonte: Autoria própria.

Figura 49 – Funções de distribuição radial parcial calculadas em relação ao centro geométrico para as estruturas da DFT: for $\text{Ce}_{40}\text{O}_{80}$, $\text{La}_{40}\text{O}_{60}$ e $\text{Ce}_{20}\text{La}_{20}\text{O}_{70}$. Os *labels* em cada *subplot* são as temperaturas em Kelvin.



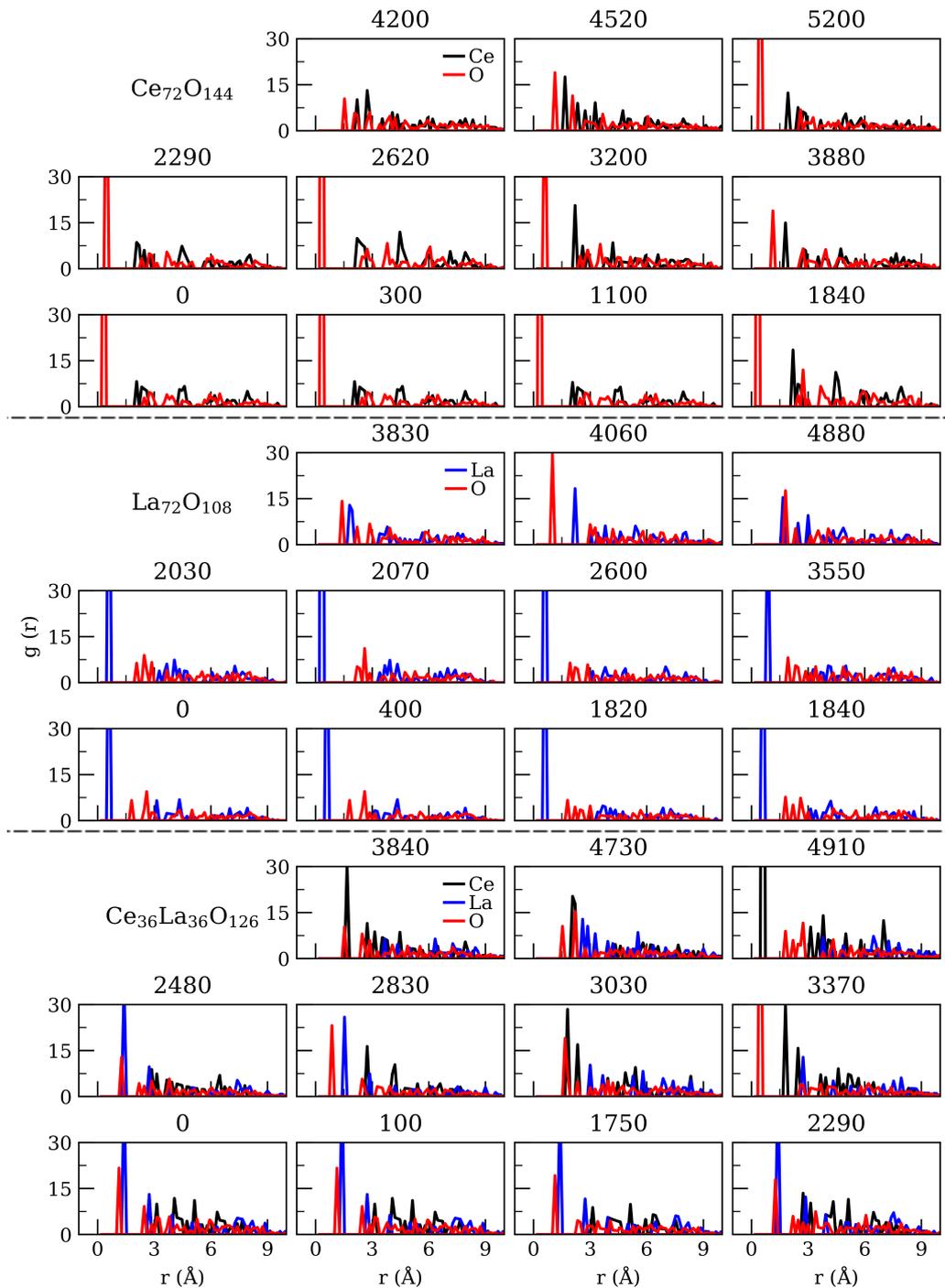
Fonte: Autoria própria.

Figura 50 – Funções de distribuição radial parcial calculadas em relação ao centro geométrico para as estruturas da MD: $\text{Ce}_{72}\text{O}_{144}$, $\text{La}_{72}\text{O}_{108}$ e $\text{Ce}_{36}\text{La}_{36}\text{O}_{126}$. Os *labels* em cada *subplot* são as temperaturas em Kelvin.



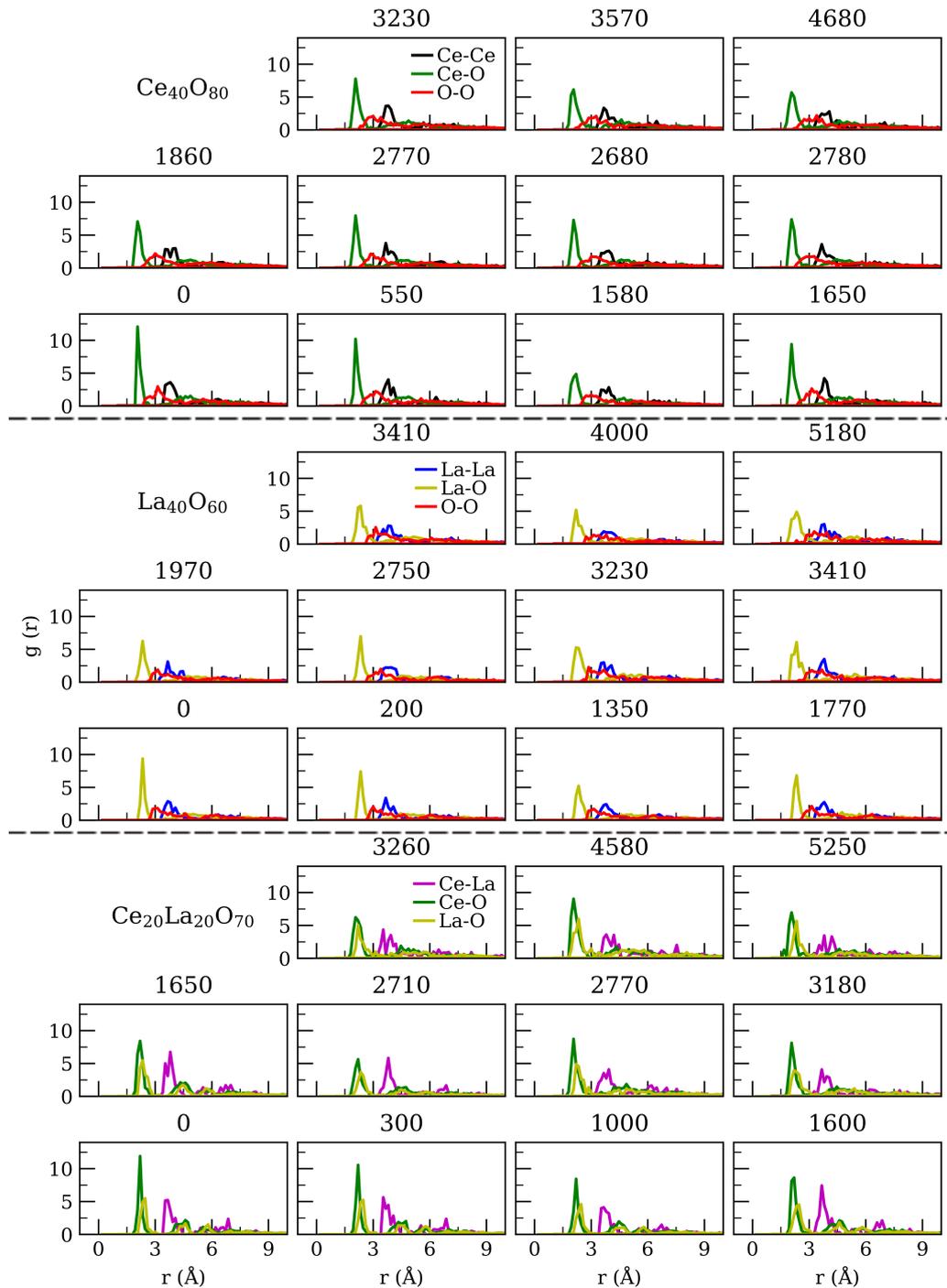
Fonte: Autoria própria.

Figura 51 – Funções de distribuição radial parcial calculadas em relação ao centro geométrico para as estruturas da DFT: $\text{Ce}_{72}\text{O}_{144}$, $\text{La}_{72}\text{O}_{108}$ e $\text{Ce}_{36}\text{La}_{36}\text{O}_{126}$. Os *labels* em cada *subplot* são as temperaturas em Kelvin.



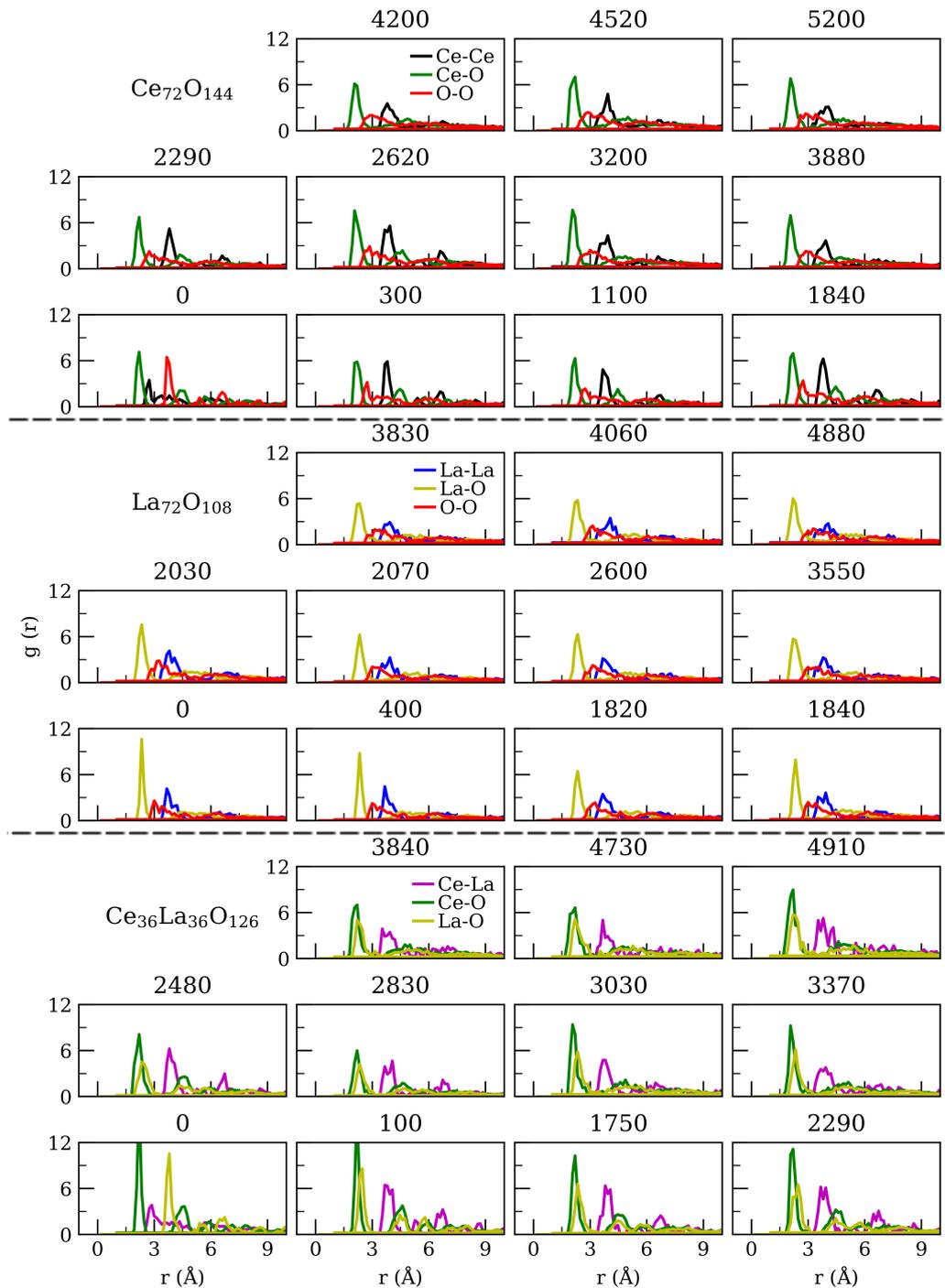
Fonte: Autoria própria.

Figura 52 – Função de distribuição radial parcial (distâncias de par) para as estruturas da MD: $\text{Ce}_{40}\text{O}_{80}$, $\text{La}_{40}\text{O}_{60}$ e $\text{Ce}_{20}\text{La}_{20}\text{O}_{70}$. Os labels em cada subplot são as temperaturas em Kelvin.



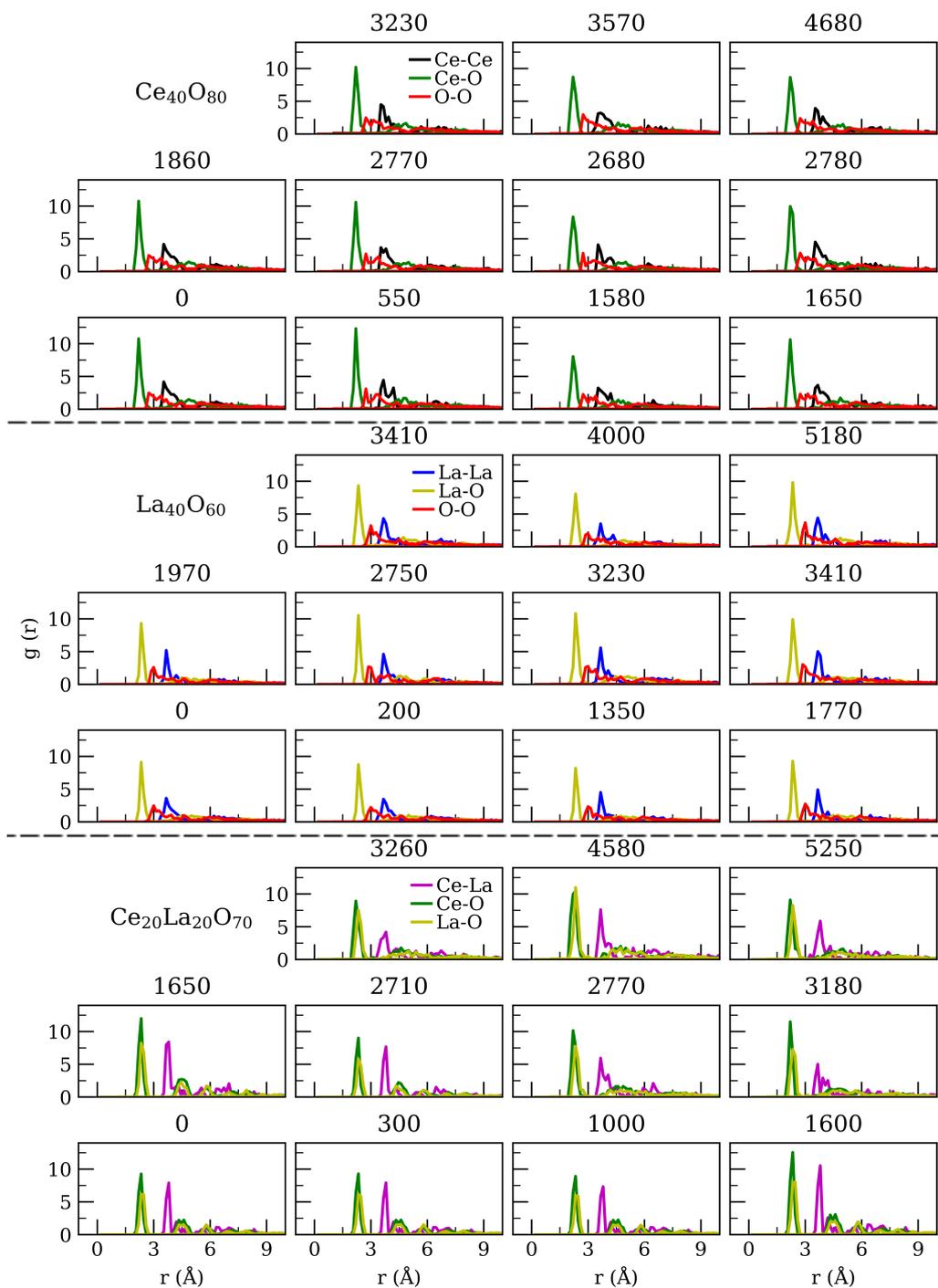
Fonte: Autoria própria.

Figura 53 – Função de distribuição radial parcial (distâncias de par) para as estruturas da MD: $\text{Ce}_{72}\text{O}_{144}$, $\text{La}_{72}\text{O}_{108}$ e $\text{Ce}_{36}\text{La}_{36}\text{O}_{126}$. Os *labels* em cada *subplot* são as temperaturas em Kelvin.



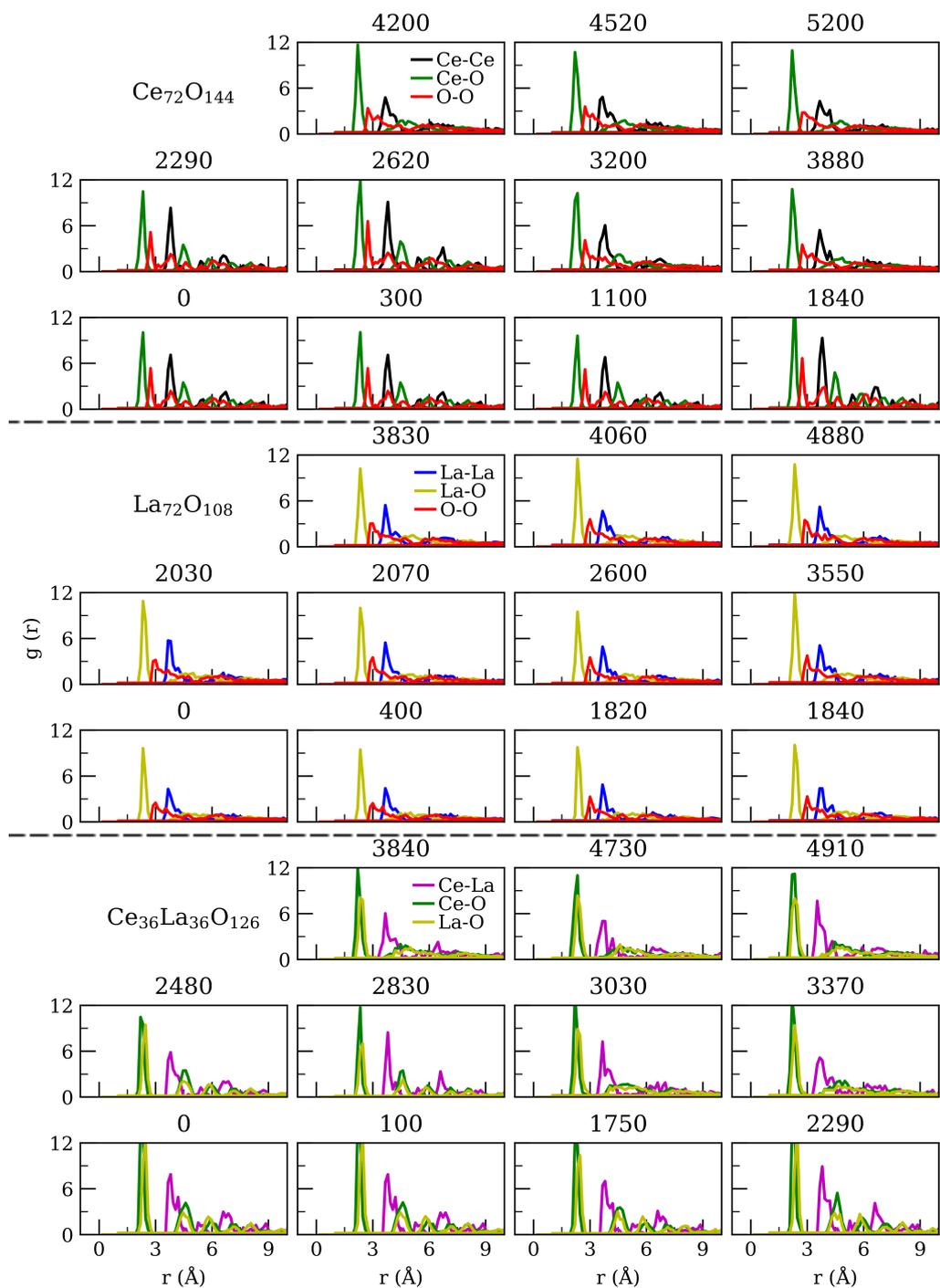
Fonte: Autoria própria.

Figura 54 – Função de distribuição radial parcial (distâncias de par) para as estruturas da DFT: $\text{Ce}_{40}\text{O}_{80}$, $\text{La}_{40}\text{O}_{60}$ e $\text{Ce}_{20}\text{La}_{20}\text{O}_{70}$. Os labels em cada subplot são as temperaturas em Kelvin.



Fonte: Autoria própria.

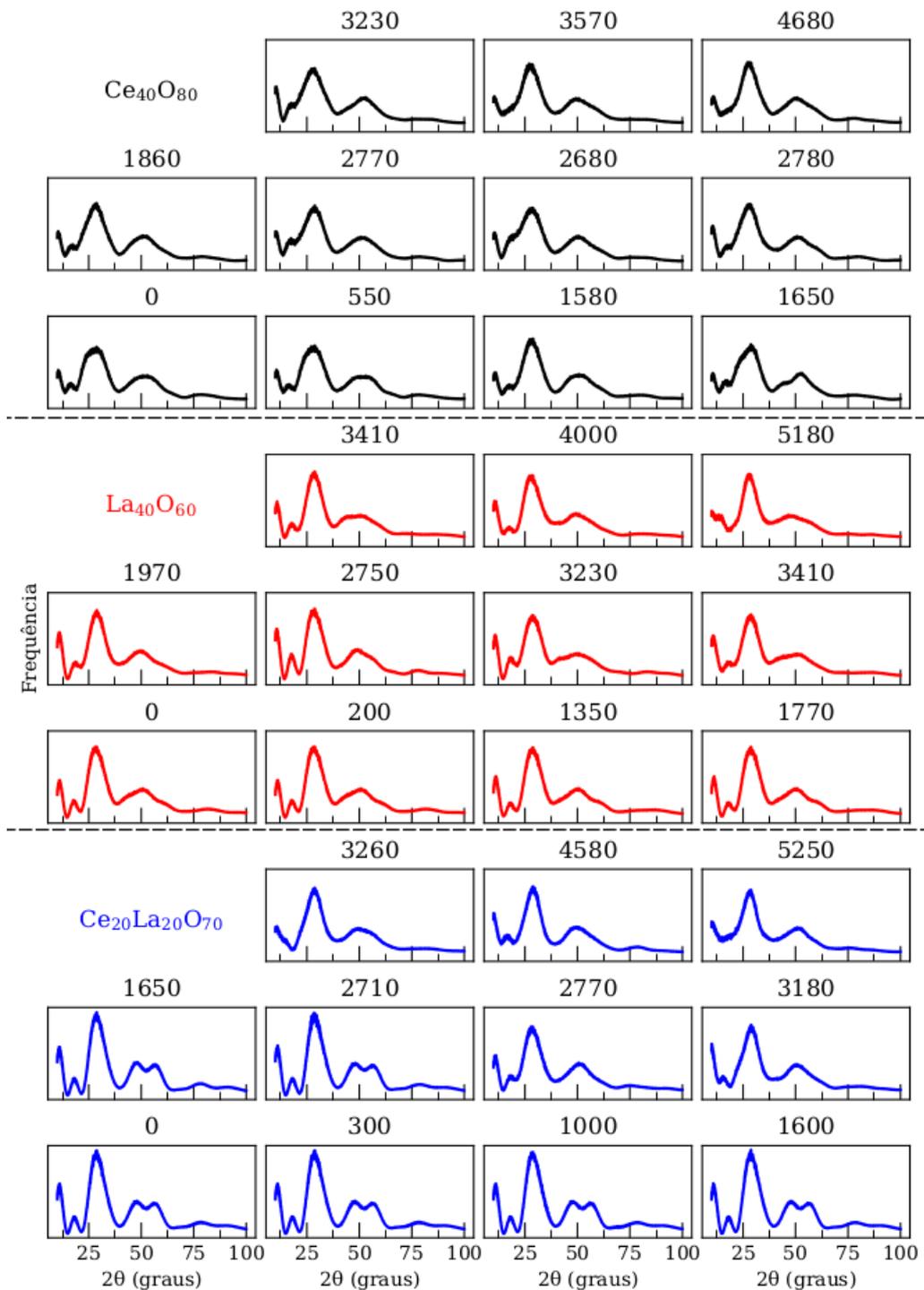
Figura 55 – Função de distribuição radial parcial (distâncias de par) para as estruturas da DFT: $\text{Ce}_{72}\text{O}_{144}$, $\text{La}_{72}\text{O}_{108}$ e $\text{Ce}_{36}\text{La}_{36}\text{O}_{126}$. Os labels em cada subplot são as temperaturas em Kelvin.



Fonte: Autoria própria.

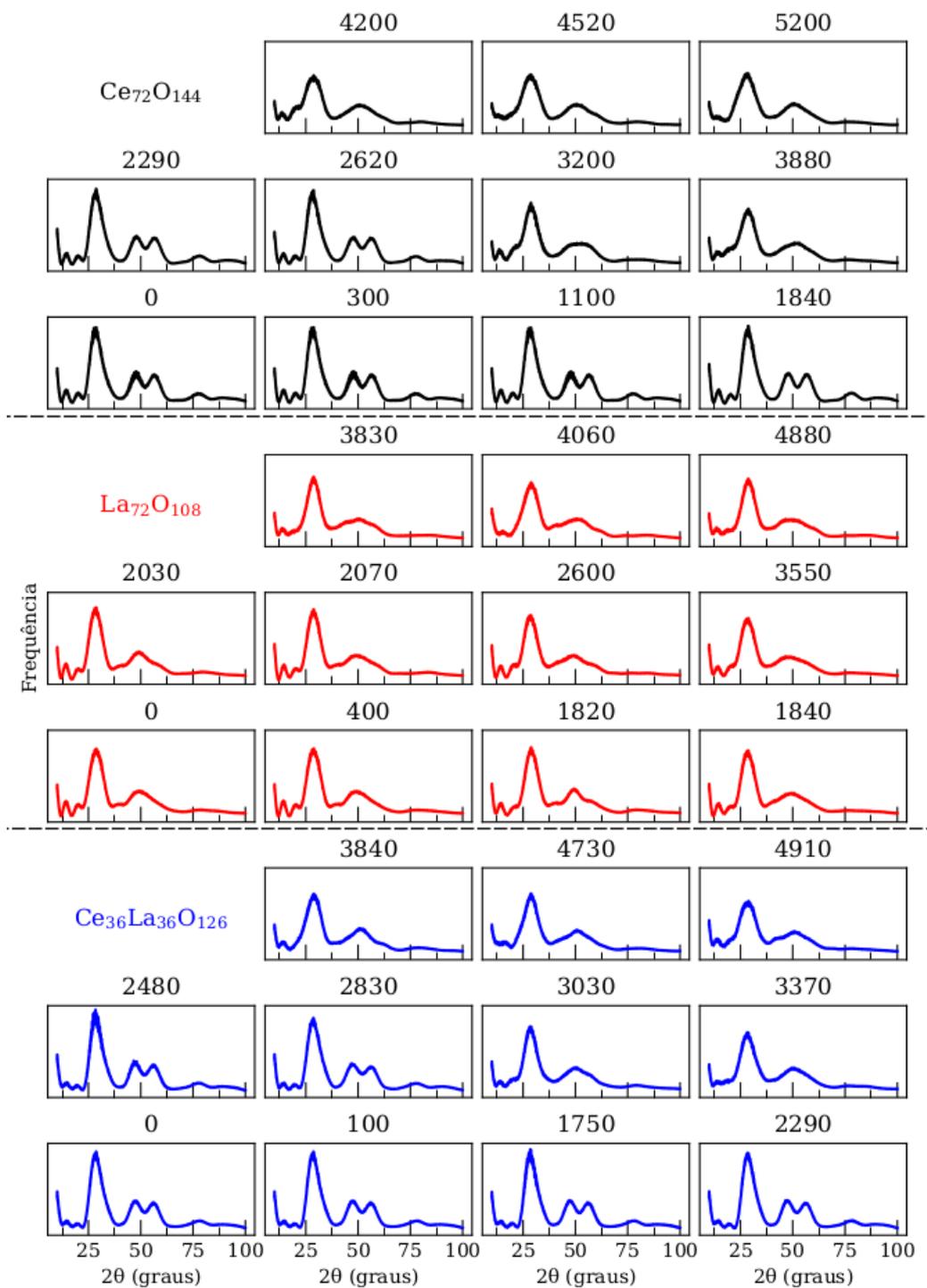
APÊNDICE H – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Figura 56 – Padrões de difração de raios-x para as estruturas da MD: $Ce_{40}O_{80}$, $La_{40}O_{60}$ e $Ce_{20}La_{20}O_{70}$. Os labels em cada subplot são as temperaturas em Kelvin.



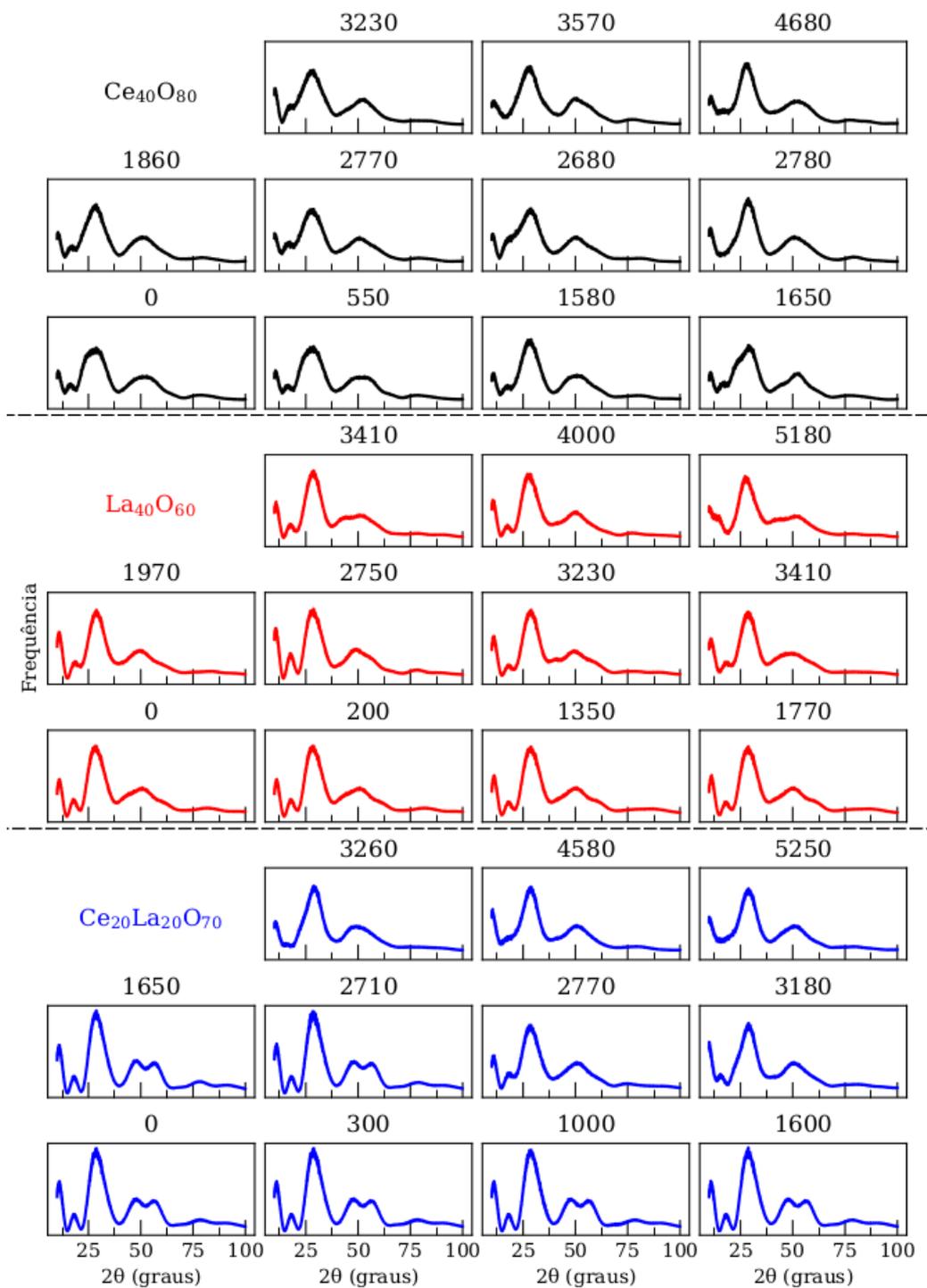
Fonte: Autoria própria.

Figura 57 – Padrões de difração de raios-x para as estruturas da MD: $Ce_{72}O_{144}$, $La_{72}O_{108}$ e $Ce_{36}La_{36}O_{126}$. Os labels em cada subplot são as temperaturas em Kelvin.



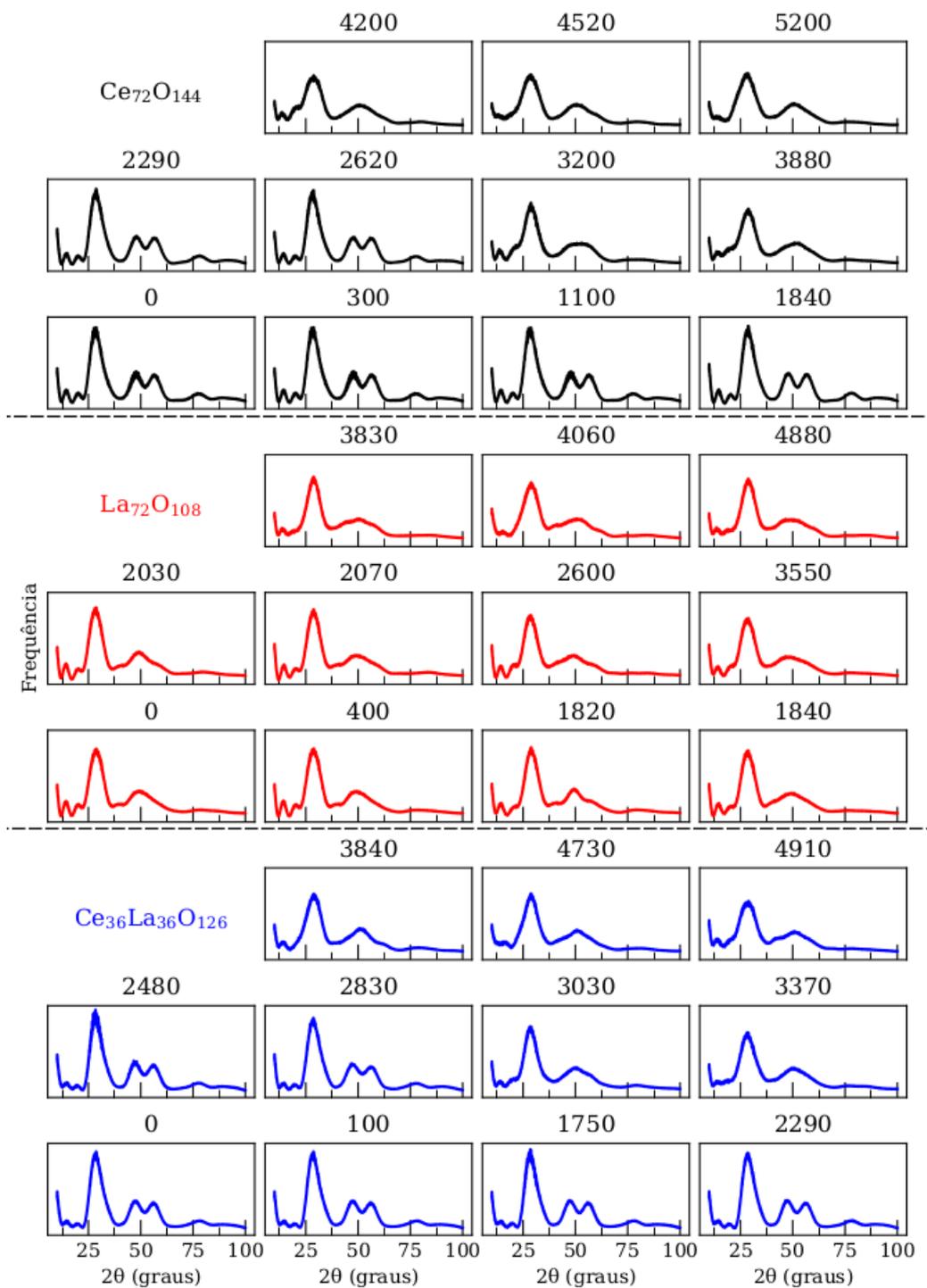
Fonte: Autoria própria.

Figura 58 – Padrões de difração de raios-x para as estruturas da DFT: $Ce_{40}O_{80}$, $La_{40}O_{60}$ e $Ce_{20}La_{20}O_{70}$. Os *labels* em cada *subplot* são as temperaturas em Kelvin.



Fonte: Autoria própria.

Figura 59 – Padrões de difração de raios-x para as estruturas da DFT: $Ce_{72}O_{144}$, $La_{72}O_{108}$ e $Ce_{36}La_{36}O_{126}$. Os labels em cada *subplot* são as temperaturas em Kelvin.



Fonte: Autoria própria.